Die Zersetzung der Alkalicarbonate durch Wasserdampf, Kohlenstoff, Kieselsäure und Alkalisilikate

Von der Technischen Hochschule zu Breslau

zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Ernst Fingas

aus Ratibor O.-S.

Referent: Prof. Dr. B. Neumann

Korreferent: Priv.-Doz. Dr. C. Kröger

Tag der mündlichen Prüfung: 4. März 1933

1933

Leopold Voss in Leipzig

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Erscheint auch in der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie:

1. Band 212, Heft 3, Die Einwirkung von Wasserdampf auf Alkalicarbonate
2. Band 212, Heft 3, Die Einwirkung von Kohlenstoff auf Alkalicarbonate
3. Band 213, Heft 1—2, Die Einwirkung von Kieselsäure und Alkalisilikaten auf Alkalicarbonate

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig 138

Die Einwirkung von Wasserdampf auf Alkalicarbonate

Die Verfolgung der Einwirkung von Wasserdampf auf Alkalicarbonate ist aus zweierlei Gründen von Interesse; einmal, um Aufschluß zu erhalten, inwieweit diese Reaktionen bei der katalytischen Mitwirkung der Alkalicarbonate bei der Wasserdampfzersetzung an Kohle und Koks eine Rolle spielen[1]), zum anderen, ob der erreichbare Grad der Umsetzung ein solcher ist, daß diese Reaktion zu einer Darstellung von wasserfreien Alkalihydroxyden ausgebaut werden kann. Irgendwelche quantitativen Angaben liegen bisher noch nicht vor, obschon Gay-Lussac und Thenard[2]) (1811), sowie Rose[3]) die Möglichkeit der Spaltung wenigstens des Natriumcarbonats bei starkem Erhitzen im Wasserdampfstrom in Natriumhydroxyd und Kohlensäure erkannten, obgleich es nicht feststeht, inwieweit ihre Versuchsergebnisse durch die Kieselsäure der Reaktionsgefäße beeinflußt sind.

Die bei der Einwirkung von Wasserdampf auf feste Alkalicarbonate auftretenden Gleichgewichte sind divariant. Auf Grund der Näherungsformel nach Nernst:

$$\log K = \frac{\log p_{CO_2}}{\log p_{H_2O}} = -\frac{Q}{4{,}571\,T} + 0{,}4, \quad p_{CO_2} = -\frac{K}{K+1}$$

würden etwa die in Tabelle 1 angegebenen Partialdrucke von Kohlendioxyd im strömenden Wasserdampf unter Atmosphärendruck zu erwarten sein, wenn für die Wärmetönungen der Spaltung beim Lithiumcarbonat 23400 cal, beim Kaliumcarbonat 37900 und beim Natriumcarbonat 32300 cal eingesetzt werden.

Hiernach wäre also nur ein ganz geringer Umsatz zu erwarten. Die folgenden Versuche sind nun unternommen, um die bei diesen Reaktionen sich tatsächlich einstellenden Verhältnisse klarzustellen.

---

[1]) B. Neumann, C. Kröger u. E. Fingas, Z. anorg. u. allg. Chem. **197** (1931), 321.

[2]) Gay-Lussac u. Thenard, Rech. phys. chim. **2** (1811), 183.

[3]) Rose, Pogg. Ann. **86** (1852), 11.

Tabelle 1

Li_2CO_3 t^0	K	p_{CO_2} in mm	K_2CO_3 t^0	K	p_{CO_2} in mm	Na_2CO_3 t^0	K	p_{CO_2} in mm
863	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-3}$	863	$6 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-7}$	911	$4 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-5}$
903	$5 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-3}$	903	$2 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-6}$	1006	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-4}$
953	$10 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-3}$	1033	$23 \cdot 10^{-9}$	$20 \cdot 10^{-6}$	1033	$4 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-4}$
1015	$23 \cdot 10^{-6}$	$1{,}7 \cdot 10^{-2}$	1113	$89 \cdot 10^{-9}$	$70 \cdot 10^{-6}$	1073	$7 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-4}$
1073	$43 \cdot 10^{-6}$	$3{,}2 \cdot 10^{-2}$	1173	$21 \cdot 10^{-8}$	$20 \cdot 10^{-5}$	1123	$13 \cdot 10^{-7}$	$10 \cdot 10^{-4}$

Die Schwierigkeit der Durchführung dieser Versuche liegt im Bau und der Handhabung des geeigneten Reaktionsgefäßes. Da eine Einwirkung erst bei höherer Temperatur in erheblichem Maße zu erwarten ist, scheiden also silikatische (keramische) Materialien von vornherein aus. Auch Rohre aus anderen Oxyden, wie Zirkonoxyd, Aluminiumoxyd usw. sind infolge der Reaktionsfähigkeit der Soda bei diesen Temperaturen unbrauchbar; allenfalls noch Magnesiumoxyd, da ja im System Magnesiumoxyd-Natriumoxyd keine Verbindungsbildung eintritt. Am besten eignen sich naturgemäß Edelmetallrohre aus Gold oder Silber. Wir bedienten uns deshalb, nachdem sich eine Versilberung von keramischen Kontaktpipetten als unzureichend erwiesen hatte, einer Kontaktpipette aus Feinsilber, deren Zuleitungen aus Porzellan waren, um eine zu hohe Wärmeableitung zu verhindern. Da Silber bei 960° schmilzt, konnten die Versuche nur bis etwa 900° durchgeführt werden, außer bei der Umsetzung der Soda mit Wasserdampf, die in einer besonderen Nickelapparatur bei noch höheren Temperaturen untersucht wurde.

Die Einwirkung von Wasserdampf auf Lithiumcarbonat und Kaliumcarbonat

Die Skizze 1a gibt die verwendete Kontaktpipette wieder. Sie besteht aus einem Silberrohr a von 14 cm Länge und 20 mm Durchmesser, an dessen Enden zwei reinsilberne Kappen b_1 und b_2 aufgeschraubt sind. Diese Kappen besitzen je eine Stopfbuchse, so daß mittels der Schrauben c_1 und c_2 aus Silberstahl die Gaszuführungs- und Ableitungsrohre e_1 (Porzellanrohr von 9 mm Durchmesser, 5 mm lichter Weite), e_2 (1 mm Porzellankapillare) angesetzt werden konnten. Als Dichtungsmittel diente ausgeglühte Asbestschnur. Die Bohrung d der Kappe b_2 diente zur Aufnahme des Thermoelementes. Die Füllung der Pipette, die außerdem noch Feinsilberspäne zur Erzielung einer größeren Oberfläche der Substanz enthält, erfolgte durch die Stopfbuchse b_1, da die Silberkappen bei längerem Erhitzen auf 800—900° durch innere Diffusion des Metalls sich fest mit dem Silberrohr ver-

löteten. Bei den Silberstahlschrauben c_1, c_2 war das nicht der Fall. Das Gaszuführungsrohr e_1 war an den Überhitzer d angeschlossen (vgl. die Apparaturskizze 1).

Zur Erzeugung des konstanten Wasserdampfstromes von etwa 1 g/Std. diente der adiabatische Kolben A.[1]) Als Siedeflüssigkeit wurde Ameisensäure, bzw. Toluol genommen. An die Pozellankapillare e_2, die als Gasabführungsrohr diente, schlossen sich die Messingkapillaren *1* und *2*, ein Manometer M und die Einstell-, sowie

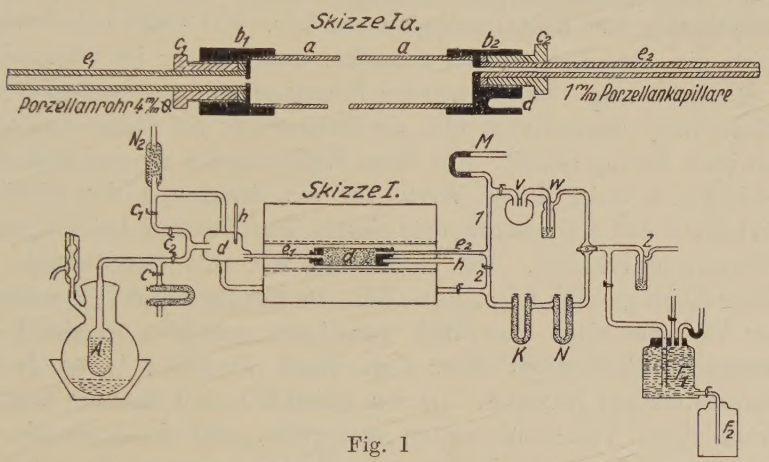


Fig. 1

Adsorptionsapparatur an. Das Manometer diente dazu, einen etwa in der Apparatur herrschenden Überdruck messen zu können. Die Adsorptionsapparatur bestand aus Chlorcalcium- (K) und Natronkalkrohren (N), um die Menge des geströmten Wasserdampfes und der gebildeten Kohlensäure zu messen. Die Einstellapparatur bestand aus einer Vorlage V zur Kondensation des Wasserdampfes und einer Waschflasche W mit Bariumhydroxydlösung, zur Bestimmung des Reaktionsbeginns. Als Abschluß der Apparatur diente die Schwefelsäurevorlage Z.

Die Temperatur wurde thermoelektrisch gemessen und durch die Fixpunkte von Zinn, Blei, Zink, Antimon und Kochsalz bestimmt.

Die U-Rohre wurden stets mit Stickstoff gefüllt gewogen. Nach dem Versuch wurde durch die Leitung u mit Stickstoff nachgespült, um restliches Wasser und Kohlendioxyd noch zur Adsorption zu bringen. Desgleichen konnte der Stickstoff auch durch die Hähne c_1 und c_2

[1]) B. Neumann, C. Kröger u. E. Fingas, Gas- u. Wasserf. 74 (1931), 571.

des Überhitzers über die Substanz geschickt werden, um diese während des Anheizens von den letzten Spuren Wassers oder Bicarbonats zu befreien.

Die Versuche

Nach Einfüllung einer bestimmten Menge Carbonat (Kahlbaum-präparate) in die Kontaktpipette, wurde im Stickstoffstrom angeheizt, bis sich die Barytlösung nicht mehr trübte, also alles Bicarbonat zersetzt war. Erst dann wurde der Wasserdampfstrom eingeschaltet und die Temperatur langsam gesteigert, bis eine erneute Trübung der Barytlösung den Reaktionsbeginn anzeigte. 100—200° höher wurde dann die erste Bestimmung gemacht, deren Dauer im allgemeinen 1 Stunde betrug. Zwischen jeder Einzelbestimmung wurde auf den Einstellweg umgeschaltet und die Temperatur des Ofens um einen gewissen Betrag erhöht. Auf diese Weise wurden die aus Tabelle 2 und Fig. 2 ersichtlichen Werte für die Zersetzung des Lithium-carbonats und Kaliumcarbonats durch Wasserdampf bei steigender Temperatur erhalten. Die Errechnung der CO_2-Partialdrucke im Gasgemisch geschah folgendermaßen. Da das Manometer M während der Versuche einen Überdruck von 1 mm anzeigte, so stand das strömende Gasgemisch unter dem Druck $P = B + 1$, wo B den Barometerstand bedeutet. Da der Anteil CO_2 und H_2O am Gesamt-druck ihren Volumenprozenten entspricht, sind demnach die gefundenen molaren Gewichtsmengen Kohlensäure und Wasser ihren Partialdrucken proportional. Die insgesamt geströmte Gasmenge G ist also:

$$G = \frac{22410}{M_{CO_2}} \cdot a + \frac{22410}{M_{H_2O}} \cdot b,$$

wo a und b die gefundenen Gewichtsmengen Kohlensäure und Wasser in Gramm, M_{CO_2} und M_{H_2O} die Mol-Gewichte von Kohlensäure und Wasser bedeuten. Aus

$$\frac{\frac{22410}{M_{CO_2}} \cdot a \cdot 100}{\frac{22410}{M_{CO_2}} \cdot a + \frac{22410}{M_{H_2O}} \cdot b} = \frac{p_{CO_2}}{P}$$

folgt

$$\frac{\frac{a}{M_{CO_2}}}{\frac{a}{M_{CO_2}} + \frac{b}{M_{H_2O}}} = \frac{p_{CO_2}}{P}.$$

Der Kohlensäurepartialdruck ergibt sich also aus dem Produkt von Gesamtdruck P·gefundener Menge CO_2 in Millimol, dividiert

durch die Summe gefundener Mengen Kohlensäure und Wasser in Millimolen.

Der Reaktionsbeginn, kenntlich an der Trübung der Barytlösung, beginnt beim Lithiumcarbonat bei 550°, beim Kaliumcarbonat bei 300°.

Tabelle 2

Li_2CO_3	590°	660°	723°	K_2CO_3	590°	630°	755°
$a = g$ CO_2/Stde.	0,0045	0,0645	0,0576	$a = g$ CO_2/Stde.	0,002	0,004	0,0025
$b = g$ H_2O/Stde.	0,9000	0,8030	0,8000	$b = g$ H_2O/Stde.	0,800	0,798	0,8650
p_{CO_2} mm	1,57	24,8	22,4	p_{CO_2} mm	0,770	1,560	0,89

Wie aus den Versuchen der Tabelle 2 folgt (Fig. 2), tritt beim Lithiumcarbonat oberhalb 660° mit steigender Temperatur kein vermehrter Umsatz ein, d. h. die Reaktion wird durch das entstandene Reaktionsprodukt beeinflußt. Es wurde deshalb bei den nun folgenden Versuchen so verfahren, daß vom Lithiumcarbonat, bzw. Kaliumcarbonat stets gleiche Mengen (2 g, bzw. 5 g, die ungefähr die gleichen Volumen einnehmen) für jeden Versuch bei einer bestimmten Temperatur neu eingefüllt wurden. Das Anheizen erfolgte im Stickstoffstrom, bis sich die gewünschte konstante Temperatur eingestellt hatte. Darauf wurde der Wasserdampfstrom eingeschaltet und die Reaktionsgase sofort 1 Stunde lang durch die Adsorptionsapparatur geleitet. Es ergaben sich so die Werte der Tabelle 3. Die CO_2-Partialdrucke sind in der schon angegebenen Weise aus den aufgefangenen Kohlensäure- und Wassermengen (a und b) berechnet worden.

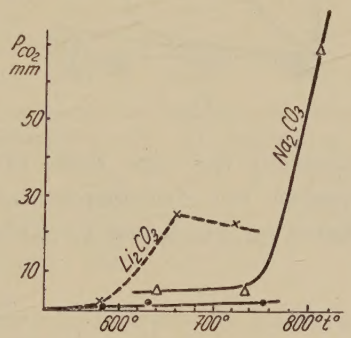


Fig. 2

Tabelle 3

Li_2CO_3	590°	630°	663°	665°	685°	755°	830°
$a = g$ CO_2/Stde.	0,0045	0,0435	0,1205	0,1300	0,1720	0,2250	0,2845
$b = g$ H_2O/Stde.	0,9000	0,7170	0,7664	0,7810	0,8200	0,7450	0,7325
p_{CO_2} mm	1,57	18,32	44,91	47,74	60,15	92,52	104,30

K_2CO_3	590°	630°	760°	840°
$a = g$ CO_2/Stde.	0,0020	0,0040	0,0190	0,0210
$b = g$ H_2O/Stde.	0,8000	0,7980	0,6550	0,4900
p_{CO_2} mm	0,77	1,56	8,92	13,05

Diese Werte sind in der Fig. 3 graphisch aufgetragen. Die Kurve a_1, die die Kohlensäuredrucke des Lithiumcarbonats wiedergibt, zeigt bei etwa 650° einen Wendepunkt, d. h. bei höherer Temperatur ist die Beeinflussung des Zersetzungsdruckes durch die in 1 Stunde entstehende Menge Reaktionsprodukt schon zu groß. Es wurde deshalb versucht, ob durch eine kürzere Bestimmungszeit dieser Einfluß zurückgedrängt werden kann. Dies ist auch der Fall, wie die beiden folgenden Versuche zeigen, bei denen die Zeit der Bestimmung nur eine halbe Stunde, bzw. 20 Minuten betrug. Es ergaben sich dementsprechend höhere Werte für p_{CO_2}. (Vgl. die Kurve a_2, Fig. 3 und die Tabelle 3a.)

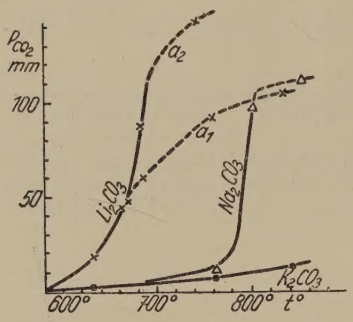


Fig. 3

Tabelle 3a

Li_2CO_3	680°	742°
$a = g\ CO_2$	0,079	0,0750
$b = g\ H_2O$	0,249	0,1315
p_{CO_2} mm	88,01	141,80

Ein hemmender Einfluß des Reaktionsproduktes auf die Umsetzung des Lithiumcarbonats mit Wasserdampf liegt also zweifellos vor. Um die Größe dieses Einflusses kennenzulernen, wurde noch die Verminderung des Kohlensäuredruckes in Abhängigkeit von der Zeit bei einer konstanten Temperatur bestimmt. Bei den folgenden Versuchen wurde zuerst genau wie oben verfahren. Jedoch, nachdem der Wasserdampfstrom eingeschaltet worden war, und nun 1 Stunde lang das Gasgemisch die Adsorptionsapparatur passiert hatte, wurde auf die Einstellapparatur umgeschaltet und nach einer halbstündigen Zwischeneinstellung, die zum Nachspülen mit Stickstoff und zum Wägen der Adsorptionsrohre diente, die Bestimmung wiederholt, bis zu 4 Bestimmungen bei ein und derselben Temperatur. Es ergaben sich so die Werte der Tabelle 4, die in den Fig. 4 und 5 graphisch aufgetragen sind.

Tabelle 4

Li_2CO_3	I. Bestimmung			II. Bestimmung		
t^0	a	b	p_{CO_2} mm	a	b	p_{CO_2} mm
630	0,0430	0,7170	18,32	0,03650	0,7200	15,82
665	0,1300	0,7810	47,74	0,04250	0,7700	16,82
685	0,1720	0,8200	60,15	0,04650	0,7860	17,75
830	0,2845	0,7325	104,30	0,07150	0,9150	23,57

Li_2CO_3	III. Bestimmung			IV. Bestimmung		
t^0	a	b	p_{CO_2} mm	a	b	p_{CO_2} mm
630	0,024	0,700	10,20	—	—	—
665	0,018	0,705	(7,87)	—	—	—
685	—	—	—	—	—	—
830	0,520	0,952	16,62	0,021	0,805	8,04

K_2CO_3	I. Bestimmung			II. Bestimmung			III. Bestimmung		
t^0	a	b	p_{CO_2} mm	a	b	p_{CO_2} mm	a	b	p_{CO_2} mm
760	0,0190	0,6550	8,92	0,0100	0,7170	4,32	0,007	0,828	1,96
840	0,0210	0,4900	13,05	0,0170	0,6370	8,31	—	—	—

Die CO_2-Partialdrucke und damit auch die K-Werte der Reaktion:

$$\text{Carbonat} + H_2O_{\text{Dampf}} = 2\,\text{Hydroxyd}_{\text{fl.}} + CO_2$$

sind also vom Verhältnis Carbonat/Hydroxyd abhängig. Die aus den gefundenen Partialdrucken von CO_2 und H_2O sich errechnenden K-Werte sind um einige Zehnerpotenzen (3—4) größer, als auf Grund der Näherungsformel nach Nernst zu erwarten war. Auch ist ihre Temperaturabhängigkeit eine andere (vgl. Tabelle 1).

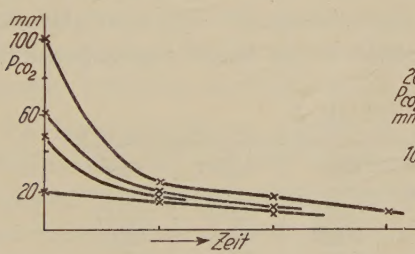


Fig. 4

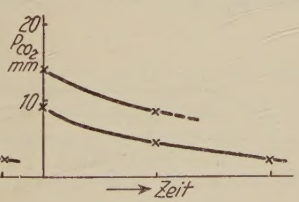


Fig. 5

Eine Erklärung für diese starken Abweichungen ist schwer zu geben. Es ist möglich, daß diese Abweichungen durch starke Adsorption des Wasserdampfes an die Carbonate und damit verbundene Lösungserscheinungen von Wasser, Carbonat und Hydroxyd in-

einander hervorgerufen werden. Eine teilweise Dissoziation (wie auch ein Verdampfen) der Hydroxyde bei den in Frage kommenden Temperaturen tritt nicht ein, da selbst bei der Einwirkung auf Lithiumcarbonat die Wasserdampfpartialdrucke immer noch größer sind als die Dissoziationsdrucke des entstehenden Lithiumhydroxyds.[1]) Eine ähnliche Diskrepanz ergab sich bei den Messungen von JOHNSTON[1]) über die Dissoziation der Hydroxyde, die wohl auf dieselbe Ursache zurückzuführen ist.

Die Einwirkung von Wasserdampf auf Natriumcarbonat

Die ersten orientierenden Versuche wurden wieder in der Versuchsanordnung der Skizze 1 in der Silberkontaktpipette vorgenommen. Es wurde jedoch nach den Erfahrungen mit Lithiumcarbonat und Kaliumcarbonat die Zwischeneinstellung, während der der Ofen auf höhere Temperatur angeheizt wurde, nicht im Wasserdampfstrom, sondern im Stickstoffstrom vorgenommen. Die Zeit für jede einzelne Bestimmung betrug wieder 1 Stunde. Nachdem durch vorheriges Erhitzen im Stickstoffstrom alles Bicarbonat zersetzt worden war, ergab sich nach Einschalten des Wasserdampfstromes der Reaktionsbeginn bei etwa 400°. Über die mit steigender Temperatur erhaltenen Umsetzungen gibt die Tabelle 5 und die Fig. 2 Aufschluß. Die Berechnung der CO_2-Partialdrucke geschah in der früher angegebenen Weise.

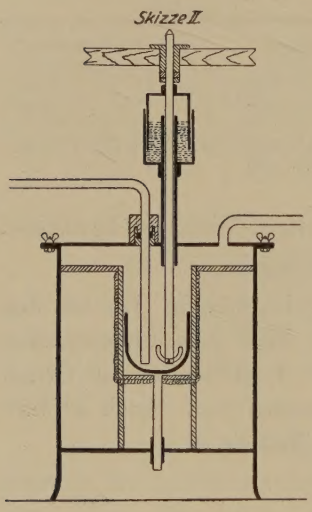


Fig. 6

Tabelle 5

Na_2CO_3	638°	733°	810°
$a = g$ CO_2/Stde. .	0,011	0,012	0,147
$b = g$ H_2O/Stde. .	0,537	0,620	0,595
p_{CO_2} mm	5,96	5,58	69,81

Um noch Aufschluß über den Grad der Reaktionshemmung durch das sich bildende Natriumhydroxyd zu erhalten, wurde noch die Zeitabhängigkeit der Umsetzung bei konstanter Temperatur bestimmt.

[1]) J. JOHNSTON, Z. phys. Chem. **63** (1908), 330.

Bei diesen Versuchen wurde in ebenderselben Weise verfahren wie bei den entsprechenden Versuchen mit Lithiumcarbonat und Kaliumcarbonat. Für jede Versuchstemperatur wurde die entsprechende Menge Natriumcarbonat (6 g) neu eingewogen und im Stickstoffstrom auf die gewünschte Temperatur eingestellt. Die Dauer der Bestimmung betrug 1 Stunde, die Zwischeneinstellung $^1/_2$ Stunde. Die erhaltenen CO_2-Partialdrucke im Endgas gibt die folgende Tabelle 6.

Tabelle 6

Na_2CO_3	I. Bestimmung			II. Bestimmung			III. Bestimmung		
t^0	a	b	p_{CO_2}	a	b	p_{CO_2}	a	b	p_{CO_2}
760	0,025	0,636	11,80	0,017	0,635	8,25	0,012	0,674	5,50
800	0,226	0,610	98,40	0,016	0,609	29,94	—	—	—
850	0,163	0,394	111,00	0,071	0,497	42,00	—	—	—

Die Drucke der ersten Bestimmung sind wie beim Lithiumcarbonat und Kaliumcarbonat in der Fig. 3 graphisch aufgetragen.

Es möge hier noch kurz darauf hingewiesen werden, daß auch hier die Enddrucke noch um 4—5 Zehnerpotenzen höher sind, als sich auf Grund der Näherungsformel ergibt.

Für die Abweichungen sind die schon beim Lithium- und Kaliumcarbonat angegebenen Gründe verantwortlich.

Wie aus Tabelle 6 zu entnehmen ist, sind bei 850° die Partialdrucke der entstehenden Kohlensäure bei der Einwirkung von Wasserdampf auf Natriumcarbonat von einer solchen Größenordnung, daß ein beträchtlicher Umsatz zu erwarten war, über dessen Ausmaße die folgenden Versuche Aufschluß geben.

6 g Natriumcarbonat wurden in die Kontaktpipette eingefüllt, im Stickstoffstrom auf 830° angeheizt und Wasserdampf mit verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten übergeleitet, die durch Einsetzen verschiedener Kapillaren erhalten wurden. (1 mm = 35 g/Std., $^1/_2$ mm = 4,5 g/Std., 0,1 mm = 1 g/Std.) Ferner wurde noch an Stelle der Waschflasche Z an der Einstellapparatur eine Niveauflasche F_1 eingesetzt, um einen ungefähren Überblick über die bei den Zwischeneinstellungen umgesetzten Natriumcarbonatmengen zu haben. Über die sich aneinander anschließenden Befunde gibt folgende Aufstellung eine Übersicht:

Tabelle 7

t^0	Strömungsgeschw. in g/Stde.	Dauer der Messung	a g CO_2	b g H_2O	p_{CO_2} mm	Aufgef. CO_2-Menge, cm^3 red.	Mittl. CO_2-Partialdruck in mm	Geb. NaOH-Menge in g	% Gesamtumsatz
830	35	2,5 Min.	0,04	1,734	7,18	—	—	0,34	—
830	35	2,5 Min.	0,015	1,440	3,24	—	—		
830	35	1 Stde.	—	—	—	66,0	1,5		
830	4,5	10 Min.	0,06	0,760	2,46	—	—	0,25	13,0
830	4,5	4,5 Stdn.	—	—	—	69,4	1,9		
830	1	1 Stde.	0,013	1,139	3,55	—	—	0,57	26,6
850	1	13 Stdn.	—	—	—	153,2	6,2		
895	1	0,5 Stdn.	0,042	0,886	14,8	—	—	—	—

Diese Versuche zeigten, daß bei 850° erhebliche Mengen Natriumcarbonat umgesetzt werden können. Jedoch wird der Partialdruck der Kohlensäure sehr stark mit dem Umsatz herabgesetzt, so daß bei 850° eine 100%ige Umsetzung zu lange Zeit erfordern würde.

Auch Versuche, die bei noch höheren Temperaturen unternommen wurden, ergaben keine konstanten Werte für eine Zerlegung der Soda durch Wasserdampf, da bei Temperaturen über 1000° die Verdampfung von Natriumhydroxyd (gegenüber der von Natriumcarbonat, die nur gering ist) merkliche Werte annimmt, bei ~ 1030° 69 mm, bei 1160° 149 mm.[1])

Durch diese Verdampfung wird eine Rückbildung von Carbonat an den kälteren Stellen der Apparatur ermöglicht, und somit eine Messung der wahren Zersetzungsdrucke auch von der Reaktion

$$Na_2CO_{3fl.} + H_2O_{Dampf} = 2\,NaOH_{Dampf} + CO_2$$

unmöglich gemacht. Im folgenden sind noch kurz diese Versuche bei Temperaturen zwischen 1000—1200° wiedergegeben.

Da die Silberkontaktpipette hier nicht mehr verwandt werden konnte, wurde sie durch einen Ofen folgender Konstruktion ersetzt (Fig. 6), während die Anordnung der übrigen Apparatur dieselbe blieb. In den elektrischen Tiegelofen konnte ein Nickeltiegel von 50 mm Durchmesser und 60 mm Höhe eingeführt werden. Der Boden und die Thermoelementeinführung des Ofens waren mit Wasserglaskitt gasdicht verschlossen. Der obere Verschluß bestand aus einem 3 mm starken Nickelblech, das durch Schrauben mit einer zwischengelegten Asbestscheibe dicht mit dem umgebördelten Rand verbunden war. Durch das Nickelblech führte in einer Stopfbuchse das Wasserdampfeinleitungsrohr und durch eine zweite Durchbohrung ein Rührer aus

[1]) v. Wartenberg u. Ph. Albrecht, Z. Elektrochem. 27 (1921), 163.

Nickel, der durch einen Quecksilberverschluß gasdicht gemacht war. Außerdem war in dem Nickelblech noch das Gasabführungsrohr fest eingelötet.

Bei der Durchführung der Versuche wurden 26,5 g Natriumcarbonat = $^1/_4$ Mol eingewogen, der Ofen gasdicht verschlossen und im sauerstofffreien Stickstoffstrom angeheizt, bis eine dünnflüssige Carbonatschmelze vorhanden war. Danach wurde durch Lockern der Stopfbuchse das Gaseinleitungsrohr in die Schmelze eingetaucht, der Wasserdampfstrom (1,2 g/Std.) eingeschaltet und die Temperatur auf 1020° und höher gesteigert. Die bei den verschiedenen Temperaturen entbundenen Kohlensäuremengen gibt folgende Tabelle 8.

a und *b* sind die nach den entsprechenden Zeiten (Spalte 1) während der Dauer einer Bestimmung, also einer Stunde erhaltenen Wasser- und Kohlensäuremengen. Außer der CO_2-Entwicklung war jedoch noch während des ganzen Versuches eine Wasserstoffentwicklung zu bemerken, die aber gegen Ende des Versuches mehr und mehr abnahm, und wohl auf eine teilweise Oxydation der Nickelteile des Ofens zurückzuführen ist.

Tabelle 8

Stunden nach Versuchsbeginn	t^0	*a* g H_2O	*b* g CO_2	Stunden nach Versuchsbeginn	t^0	*a* g H_2O	*b* g CO_2
1	1010	1,087	0,081	10	1075	0,808	0,194
2,5	1010	0,585	0,082	11,5	1120	1,109	0,216
5,5	1028	1,138	0,132	15	1135	0,675	0,112
7,5	1010	0,512	0,056	17	1165	0,703	0,200
9	1045	1,280	0,031				

Auffällig war das der hohen Temperatur entsprechend zu geringe Ansteigen der Kohlensäuremengen. Die Erklärung für dieses Verhalten ergab sich jedoch nach Abkühlen und Öffnen des Ofens. Der ganze obere Teil nebst dem Deckel war innen mit einer dichten weißen Schicht überzogen, die aus Carbonat und Hydroxyd bestand. Entsprechend dem hohen Dampfdruck des geschmolzenen Natriumhydroxyds bei diesen Temperaturen war die Verdampfung so groß, daß an den kälteren oberen Stellen des Ofens eine erhebliche Rückbildung nach $2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O$ statthatte.

Dies erklärt also das gefundene geringe Ansteigen der erhaltenen Kohlensäuremengen bei dem Temperaturübergang von 1000 auf 1200°, das mit den zwischen 700—1000° beobachteten Drucken nicht im Einklang stand.

Auch eine Beimischung von Wasserstoff zum Wasserdampf, so daß sich über der Soda das Wasserdampfgleichgewicht einstellt, das bei diesen Temperaturen ganz auf die Seite der $CO + H_2O$-Bildung verschoben ist, kann keine 100%ige NaOH-Bildung liefern, da NaOH auch mit CO bei Temperaturen zwischen 400—1000° Carbonat bildet.

Zusammenfassung

Die Umsetzung der Alkalicarbonate mit Wasserdampf bei steigenden Temperaturen wurde untersucht und die sich über dem Reaktionsgemisch einstellenden Kohlensäurepartialdrucke bestimmt, für Lithiumcarbonat und Kaliumcarbonat im Temperaturintervall von 500—850°, für Natriumcarbonat im Temperaturbereich von 500 bis 850° und 1000—1165°. Die Partialdrucke zeigten sich im gesamten Temperaturgebiet von der Dauer des Versuches, d. h. also vom Mischungsverhältnis von Carbonat zu Hydroxyd und von physikalisch-chemischen Größen, wie Lösung, Diffusion usw. abhängig. Im Falle der Umsetzung des Natriumcarbonats bleibt bei höherer Temperatur die Umsetzung durch die Verdampfung des entstandenen Hydroxyds und der dadurch bedingten Rückbildung ebenfalls unvollständig.

Die Einwirkung von Kohlenstoff auf Alkalicarbonate

Alkalicarbonate, besonders Kaliumcarbonat sind gute Katalysatoren für die Vergasung von Kohle durch Wasserdampf oder Kohlendioxyd.[1]) Ein 8%iger Kaliumcarbonatzusatz (bezogen auf Kaliumoxyd) bewirkt schon bei 600° eine ungefähr 20%ige Wasserdampfzersetzung, während an reinem Graphit diese Umsetzung erst bei etwa 825° erreicht wird. Für die primäre katalytische Mitwirkung des Kaliumcarbonats waren von uns zwei Möglichkeiten diskutiert worden. Einmal die Hydrolyse des Kaliumcarbonats nach

$$K_2CO_3 + H_2O = K_2O \cdot H_2O + CO_2\,, \qquad (1)$$

andererseits die Reduktion des Kaliumcarbonats nach

$$K_2CO_3 + 2C = K_2 + 3CO\,. \qquad (2)$$

Diese beiden Reaktionen mußten zur Erklärung der Wirkung des Zusatzes herangezogen werden, da bisher über die Reaktion (1) keine experimentellen Angaben vorlagen, und über die Reaktion (2) nur die Angabe von F. Specketer[2]) und von G. Tammann und A. Sworykin[3]) nach denen, wie durch Aufnahme von Erhitzungskurven festgestellt worden war, die Einwirkung von Graphit auf Kaliumcarbonat erst bei 1040° merklich wird. Inzwischen haben wir[4]) nun die Hydrolyse der Alkalicarbonate bei höheren Temperaturen verfolgt, wobei sich gezeigt hat, daß die Reaktion (1) wohl bei 500° beginnt, mit der Temperatur jedoch nur in geringfügigem Maße zunimmt, so daß bei 840° erst ein Kohlensäurereaktionsdruck von 13 mm erreicht wird. Die gute Wirkung des Kaliumcarbonatzusatzes muß also auf einer Einwirkung nach Gleichung (2) beruhen. Die folgenden Untersuchungen geben über den Grad der Einwirkung Aufschluß, und zwar

[1]) B. Neumann, C. Kröger u. E. Fingas, Z. anorg. u. allg. Chem. **197** (1931), 321. Dort auch weitere Literaturangaben.

[2]) F. Specketer, Diss. Leipzig 1912.

[3]) G. Tammann u. A. Sworykin, Z. anorg. u. allg. Chem. **168** (1928), 218.

[4]) C. Kröger u. E. Fingas, Z. anorg. u. allg. Chem., vorstehende Arbeit.

wurde außer Kaliumcarbonat auch noch die Einwirkung des Graphits auf Lithiumcarbonat und Natriumcarbonat untersucht.

Bemerkt sei noch, daß vor der elektrochemischen Darstellung Natrium und Kalium in fabrikmäßigem Maßstabe durch Erhitzen eines Gemisches von wasserfreiem Karbonat mit Kohle dargestellt wurden.[1])

Versuchsanordnung und Ausführung

Die Einwirkung von Kohle auf die Carbonate wurde manometrisch durch Messung der für die jeweilige Temperatur sich einstellenden Gleichgewichtsdrucke verfolgt. Die Versuchsanordnung zeigt die Fig. 7.

Die Substanz, ein Gemisch von feinst gepulvertem Graphit und Carbonat wurde in das 10 cm lange Nickelröhrchen N eingefüllt, das sich in dem Porzellanrohr P befand. Stahlröhrchen erwiesen sich später als ebenso gut brauchbar. Dadurch konnte eine Einwirkung des Porzellans auf das Carbonat verhindert werden. Das Porzellanrohr (einseitig geschlossen) war durch eine Schliffkappe S mit dem Manometer M verbunden. Bei G konnte eine Gasbürette angeschlossen werden, die eine Entnahme von Gasproben zu Kontrollanalysen gestattete.

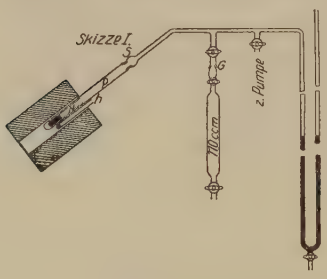


Fig. 7

Bei einem Teil der Versuche war die Schliffkappe noch mit einer Durchbohrung für das Thermoelement versehen. Bei anderen Versuchen befand sich das Thermoelement h zwischen Porzellanrohr und Ofenwand, nachdem man sich überzeugt hatte, daß die Temperaturangabe die gleiche war, gleichgültig, ob sich das Thermoelement innen oder außen befand. Schliff und Durchführung wurden von außen mit weißem Siegellack abgedichtet. Befand sich das Thermoelement innerhalb des Porzellanrohres, so war die Porzellanschutzhülle ebenfalls durch ein Nickelröhrchen geschützt. Die Temperatur des Ofens wurde durch selbstverfertigte Eisenwiderstandslampen[2]) auf $\pm 2{,}5^0$ konstant gehalten.

Zum Evakuieren diente eine Pfeiffer'sche Vakuum-Ölpumpe.

Lithiumcarbonat und Kohlenstoff

Gepulvertes, kalziniertes Lithiumcarbonat (Kahlbaum) und bei etwa 400^0 ausgeglühter Graphit ($0{,}4\%$ Asche) wurden im Verhältnis

[1]) Borchers, Elektrometallurgie **1903**, 29, 69.

[2]) C. Kröger, Chem. Fabrik **36** (1931), 365.

1 Mol Carbonat zu 2 Mol Graphit sorgfältigst vermischt und davon 1 g in das Nickelröhrchen eingewogen. Darauf wurde die Vakuumapparatur auf 500° erhitzt und bei dieser Temperatur die geringen Mengen Wasserdampf sowie adsorbierte Gase abgepumpt. Dann wurde die Temperatur schrittweise erhöht und die sich einstellenden Drucke abgelesen. Die Drucke wurden eine halbe Stunde auf Konstanz geprüft, diese Zeit genügte, da zeitweise bei weiteren 18 bis 20 Stunden keine Änderung des Druckes beobachtet werden konnte. Die gemessenen Drucke sind durch Kreuze in der Fig. 8 eingetragen.

Der Versuch zeigt, daß die sich einstellenden Drucke um so niedriger sind, je weiter die Umsetzung fortgeschritten ist; denn nachdem zuerst bei 920° 847 mm erhalten worden waren, ergaben sich nach zweimaligem Abpumpen bei 927° nur noch 303,6 mm. Die Drucke sind also von der Zusammensetzung der Bodenkörperphase abhängig.

Um nun diese Abhängigkeit von dem Umsetzungsgrad genauer zu verfolgen, wurde, anstatt das entwickelte Kohlenoxyd durch Abpumpen zu entfernen, es in eine 110 cm^3 fassende Gasbürette abgezogen. Hatte sich bei einer Temperatur ein Kohlenoxyddruck größer als 760 mm eingestellt, wurde der Hahn zu der evakuierten Bürette *G* geöffnet, und nachdem der Druckausgleich eingetreten war, nach einiger Zeit wieder geschlossen. Das entwickelte Gasvolumen wurde dann analysiert, da immer einige Prozente Kohlensäure vorhanden waren und auf Normalbedingungen umgerechnet. Diese Werte sind in der folgenden Tabelle 9 unter V_{CO} angegeben.

1 g des Gemisches wurde wie oben eingefüllt, bei 500° die geringen Spuren Wasserdampf usw. abgepumpt und dann die Temperatur wieder schrittweise gesteigert. Um sich zu überzeugen, daß die ersten sich einstellenden Drucke auch Reaktionsdrucke sind, wurde bei 658° eine halbe Stunde evakuiert, nachdem sich ein Druck von $p = 51{,}5$ mm eingestellt hatte. Es stellte sich daraufhin derselbe Druck wieder ein, der auch mit den ersten Druckwerten der Vorversuche übereinstimmt. Den Gang dieses Versuches gibt die folgende Tabelle 9. Die sich einstellenden Drucke sind reversibel; erst gegen Ende des Versuches, also nachdem 47,7% des Carbonats = 95,4% des Kohlenstoffs sich umgesetzt hatten, fand eine vollständige Rückwärtseinstellung nicht mehr statt.

Der Umsetzungsgrad ist unter der Annahme berechnet, daß aus 1 Mol Lithiumcarbonat 3 Mole Kohlenoxyd, also aus 1 g Gemisch

Tabelle 9

t^0	p_{CO} mm	Bemerkung	t^0	p_{CO} mm	Bemerkung
586	15,0	30 Min. abgepumpt	821	109,3	
668	51,5		775	56,3	
659	41,8		712	27,8	Kurz evakuiert
680	68,8		712	27,8	
728	150,2		990	(835,3)	Gasentnahme V_{CO} =
754	197,2			797,7	95,0 cm³ (4,5% CO_2)
805	412,7				= 13,8% Umsatz =
841	615,7	Temp. erniedrigt			36,3% Gesamtum-
729	135,0				satz. Temp. erniedr.
882	(882,2)	Gasentnahme V_{CO} =	735	24,9	
	838,0	63 cm³ mit 5% CO_2,	827	75,2	
		entspr. einem Umsatz	946	204,9	
		von 9,2%	1035	477,1	
892	503,8	Temp. erniedrigt	1060	(647,3)	Gasentnahme V_{CO} =
847	222,0			607,1	78,6 cm³ (6,2% CO_2)
755	44,2				= 11,4% Umsatz =
960	(950,2)	Gasentnahme V_{CO} =			47,7% Gesamtumsatz
	909,4	91,5 cm³ mit 4,3%	1060	590,6	
		CO_2 = 13,3% Umsatz	761	150,9	Nicht mehr reversi-
		= 22,5% Gesamtum-			bel, deswegen kurz
		satz			abgepumpt
980	812,3	Temp. erniedrigt	761	27,9	
883	250,2		942	82,0	
903	320,0	Temp. erniedrigt	1066	271,3	

Kurve 1. Anfängl. Reaktionsdrucke
„ 2. Nach 9,2% Umsatz
„ 3. „ 22,5% „
„ 4. „ 36,3% „
„ 5. „ 48,0% „
Fig. 8. [Li_2CO_3 + C]

690 cm³ (red.) Kohlenoxyd entstehen. In der Fig. 8 sind die obigen Zersetzungsdrucke in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

Es ergeben sich also bei der Einwirkung der Kohle auf Lithiumcarbonat feste Lösungen von Lithium mit Kohle (Li_xC_2). Eine Lösung von Lithiumcarbid (Li_2C_2) in geschmolzenem Lithiumcarbonat (Schmelzpunkt 734,5°) ist kaum anzunehmen.

Natriumcarbonat und Kohlenstoff

Kalziniertes Natriumcarbonat (Kahlbaum) wurde im Verhältnis 1 Mol Carbonat zu 2 Mol Kohlenstoff mit feinst gepulvertem Graphit im Achatmörser verrieben, und in einer Pulverflasche durch

längeres Schütteln innigst vermischt. 1 g dieser Mischung wurde in das Metallröhrchen eingewogen, in die Vakuumapparatur eingeführt und diese verschlossen, evakuiert und der Ofen auf 500° angeheizt. Nachdem bei dieser Temperatur die Verunreinigungen (die geringen Mengen Feuchtigkeit und adsorbierter Gase) abgepumpt worden waren, wurde die Temperatur schrittweise erhöht und die zugehörigen Drucke abgelesen. Zur Einstellung der Druckkonstanz wurde $^1/_4$—1 Stunde gewartet.

Im Verlauf der Versuche 1 und 2 zeigte sich jedoch, daß die erhaltenen Kohlenoxyddrucke oberhalb 900° hinter den zu erwartenden zurückblieben. Nun siedet Natrium bei 877,5° [1]), das Zurückbleiben der Kohlenoxyddrucke wird also dadurch bewirkt, daß durch die entstandene stärkere Verdampfung des Natriums und Kondensation an den oberen kälteren Stellen des Nickelröhrchens eine Rückwärtsumsetzung zu $Na_2CO_3 + 2C$ einsetzt, deren Geschwindigkeit größer ist, als die des Zerfalls im unteren Teile des Röhrchens, dessen Temperatur gemessen wird. Eine Messung der Kohlenoxyddrucke bei diesen höheren Temperaturen (Versuch 3) konnte nur dadurch erreicht werden, daß über das Reaktionsgemisch das Nickelröhrchen bis zu seinem Rande mit bei 1000° ausgeglühtem Graphitpulver vollgefüllt wurde. Hierdurch wurde die Verdampfung des Natriums so stark behindert, daß bei nicht allzu langen Versuchszeiten eine Rückwärtsreaktion nicht mehr bemerkt wurde.

Die gemessenen Reaktionsdrucke gibt die Tabelle 10 und die Fig. 9 wieder.

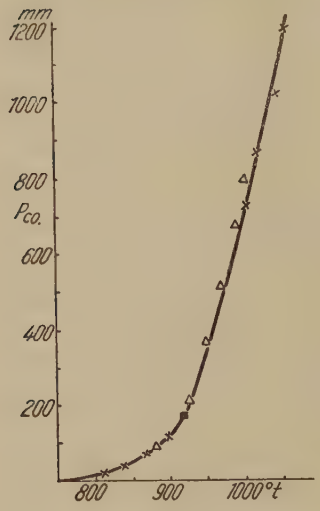
Tabelle 10

Nr.	t^0	p_{CO} mm	Bemerkung	Nr.	t^0	p_{CO} mm	Bemerkung
1	500	0		3	700	0	
	700	0			1018	870,0	
	810	20,2	5 Min. abgepumpt		1058	1197,0	Gasentnahme V_{CO} = 86,5 cm³ mit 4,8% CO_2 = 32,2% Umsatz
	810	20,2					
	877	87,2					
2	700	0					
	838	43,3	5 Min. abgepumpt		1047	1020,8	
	838	44,3			1008	734,0	
	861	75,7					
	897	112,7					

In Versuch 3 wurde, nachdem sich bei 1058° ein Druck von 1197,0 mm eingestellt hatte, mit einer Gasbürette 100,2 cm³ (red. = 86,5 cm³) abgezogen. Dieser Gasentnahme entspricht eine 32,2%ige

[1]) O. Ruff u. O. Johannsen, Ber. 38 (1905), 3601.

Zersetzung des Natriumcarbonats, da bei diesem Versuch nur $^1/_2$ g Gemisch eingefüllt wurde. Die nach dieser Entnahme gemessenen Drucke entsprechen den vorhergegangenen, es liegt also ein unvariantes Gleichgewicht vor. Zu demselben Ergebnis gelangten auch White und Fox[1]), die die Gleichgewichtsdrucke dieser Reaktion in einer besonderen Nickelapparatur bestimmten. Ihre Werte sind durch Dreiecke in der Fig. 9 eingetragen und schließen sich den unsrigen gut an. Die Überschüttung des Reaktionsgemisches mit Graphitpulver ist also ein gutes Mittel, die Messung der Gleichgewichtsdrucke solcher Reaktionen in einer einfachen Vakuumapparatur zu ermöglichen.



× eigene statische Messungen
■ dynamische Messung
△ Werte von Fox u. White
Fig. 9

Dynamische Messung

Zum Vergleich und zur Bestätigung der nach der obigen Methode erhaltenen Druckwerte wurde noch ein Zersetzungsversuch in strömendem Stickstoff bei 920° gemacht. 2 g des Substanzgemisches wurden in ein 4 cm langes Stahlschiffchen eingewogen und dieses in ein 60 cm langes Porzellanrohr geschoben, das sich in einem Silitstabofen befand. Der Stickstoff aus einer Bombe wurde mit Schwefelsäure getrocknet, passierte einen Strömungsmesser und wurde über glühendes Kupfer von Sauerstoff befreit. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 150—300 cm^3/Std. Diese geringe Geschwindigkeit war notwendig, damit sich das Gleichgewicht im Gasraum einstellen konnte und damit nicht die Gasanalyse durch zu hohe Stickstoffwerte ungenau wurde.

Der durch die Zersetzung entstandene Natriumdampf schlug sich im langen, luftgekühlten Ende des Porzellanrohres nieder, während das Gasgemisch mit Hilfe einer Niveauflasche aufgefangen wurde oder über einen Umweg ins Freie entweichen konnte.

Beim Versuch wurde das Schiffchen mit Substanzgemisch im Stickstoffstrom allmählich auf 920° angeheizt, bei dieser Temperatur

[1]) A. H. White u. D. A. Fox, Ind. Eng. Chem. **23** (1931), 259.

das Gasgemisch 1 Stunde lang in der Niveauflasche aufgefangen und danach analysiert. Dann wurde das Gasgemisch 2 Stunden lang ins Freie geleitet, um es nach dieser Zeit nochmals für 1 Stunde (bei geringerer Strömungsgeschwindigkeit) aufzufangen und zu analysieren. Die erhaltenen Gasmengen und deren Zusammensetzung gibt die folgende Aufstellung.

Tabelle 11

Nr.	$t = 920^0$	Aufgef. Gasmenge	Gasanalyse in %			Geströmte Mengen cm³ red.				Partialdruck in mm			
			CO_2	CO	N_2	CO_2	CO	Na	N_2	CO_2	CO	Na	N_2
1	1. Stde.	267	0,99	27,4	71,6	2,6	73,4	48,6	191,0	6,0	171	113	445
2	4. Stde.	164	1,02	27,2	71,8	1,4	44,6	29,8	117,8	5,8	170	113	445

Die Natriummenge wurde aus der erhaltenen Kohlenoxydmenge entsprechend der Umsatzgleichung erhalten. Der Anteil des Natriumdampfes am Gasgemisch mußte $^2/_3$ des Kohlenoxydes ausmachen. Aus dem Verhältnis der Mengen der einzelnen Gase zu dem Gesamtgase berechnet sich dann der Partialdruck nach: p: Barometerstand + Strömungswiderstand (735 mm) = Menge des Einzelgases : Gesamtgasmenge. Also für 1.) $p = \frac{735 \cdot 73{,}4}{315{,}6} = 171$ mm.

Der erhaltene Kohlenoxyddruck der Reaktion von 171 mm schließt sich gut den nach der statistischen Methode erhaltenen Werten an, wie aus der Lage des ausgefüllten Quadrates in Fig. 9 zu ersehen ist.

Kaliumcarbonat und Kohlenstoff

Zur Messung der bei dieser Reaktion sich einstellenden Drucke wurde ganz entsprechend wie beim Natriumcarbonat vorgegangen. Kaliumcarbonat (Kahlbaum) wurde im Molverhältnis 1 Mol Carbonat zu 2 Mol Kohlenstoff innigst vermischt und 1 g bzw. 0,8 g der Mischung im Nickelröhrchen eingewogen, mit Graphit überschichtet, in die Meßapparatur eingeführt und die ersten auftretenden Drucke (von den Verunreinigungen) bei 500° abgepumpt.

Die beim Anheizen auf höhere Temperatur erhaltenen Kohlenoxyddrucke gibt die folgende Tabelle 12 und die Fig. 10.

Da das Kalium schon bei 757° siedet, so findet schon von etwa 700° an eine starke Verdampfung und Kondensation an den oberen kälteren Stellen statt, die durch das Überschichten mit Graphit nur schwer zu unterbinden ist. Die Messung einer Versuchsreihe muß daher in möglichst kurzer Zeit erfolgen, und die hohen Kohlen-

oxyddrucke können nur dann erhalten werden, wenn nach dem Abpumpen bei 500° gleich auf diese Temperaturen (900—1000°) angeheizt wird. Die Druckkonstanz wurde $^1/_4$—1 Stunde beobachtet.

Tabelle 12

1 g Substanzgemisch

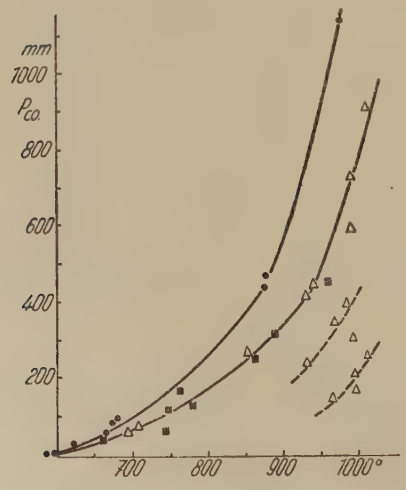
t^0 . . .	562	620	673	678	563	594	605	666	747
p_{CO} mm	0	31,4[1])	93,6	95,8	0	7,8	15,8	58,8[1])	113,8
t^0 . . .	500	619	621	873	560	620	877	975	
p_{CO} mm	0	21,9[1])	25,3	436	0	28,8	464,8	1140,8[2])	

0,8 g Substanzgemisch

t^0	690	992	1091
p_{CO} mm .	66,5	736,1	909,1

0,8 Substanzgemisch

Zeit nach Versuchsbeginn	t^0	p_{CO} mm	Gasentnahme in cm³	Ges.-Umsatz in %	Zeit nach Versuchsbeginn	t^0	p_{CO} mm	Gasentnahme in cm³	Ges.-Umsatz in %
24	710	191,2	abgezog.	—	76	930	242,9	—	—
29	707	77,2	—	—	79	965	354,3	—	—
33	851	274,2	—	—	81	983	400,6	16,1	10,0
53	930	418,8	—	—	84	992	303,8	9,4	12,8
55	940	449,8	—	—	86	994	207,8	6,7	14,8
57	991	597,8	15,5	5,2	100	965	171,7	4,5	16,1
	—	—	—	—	102	1008	232,5	—	—
	—	—	—	—	105	992	169,9	—	—



● 1 g Gemisch $K_2CO_3 + C$
△ 0,8 g Gemisch $K_2CO_3 + C$
■ Dissoziationsdrucke von $(KCO)_6$
Fig. 10. $[K_2CO_3 + C]$

Die bei höheren Temperaturen beobachteten Drucke sind nicht vollständig reversibel und abhängig von der Menge des angewandten Reaktionsgemisches und vom Umsetzungsgrad. Auch beim höchstgemessenen Druck konnte nur eine 5,5%ige CO_2-Bildung festgestellt werden. Die Reaktion erfolgt also nach der Gleichung $K_2CO_3 + 2C = 2K + 3CO$.

Das Kaliumcarbonat zeigt also gegenüber dem Lithium- und Natriumcarbonat ein ganz abweichendes Verhalten, das nur durch

[1]) 10 Minuten abgepumpt.
[2]) 5,5 % CO_2.

Überlagerung eines sekundären Gleichgewichtes verständlich ist, da nach etwa 14,8%igem Umsatz die Drucke vollkommen reversibel werden. Auch scheint das Röhrchenmaterial auf diese Gleichgewichtseinstellung von Einfluß zu sein, Nickel und Eisen geben die beobachteten Drucke, Kupfer etwas niedrigere.

Dieses sekundäre Gleichgewicht beruht auf der Bildung von Kohlenoxydkalium $(KCO)_6$ aus dem im Graphit angereicherten Kalium und dem entwickelten Kohlenoxyd. Über die Beständigkeit dieser Verbindung geben die folgenden Versuche Aufschluß.

Die Dissoziation des Kohlenoxydkaliums

Das Kohlenoxydkalium wurde durch Überleiten von getrocknetem Kohlenoxyd über geschmolzenes Kalium (0,726 g) bei 150° hergestellt.[1]) Das Kalium befand sich in einem Eisenschiffchen, die Luft war vorher aus der Apparatur durch sauerstofffreien, trockenen Stickstoff verdrängt worden. Die Gewichtszunahme des Schiffchens entsprach der theoretisch zu bindenden CO-Menge. Die Substanz sah grauschwarz aus mit ins rötliche schimmernden Stellen. Sie ließ sich ohne weiteres aus dem Eisenschiffchen herausstoßen, mörsern und in ein Kupferrohr zur Druckmessung einfüllen, während eine zweite Probe bei dieser Behandlung explodierte.

Zuvor war noch zur Feststellung des Zersetzungsbeginns das Schiffchen in das Reaktionsrohr zurückgeführt und im Stickstoffstrom die Temperatur gesteigert, bis eine vorgeschaltete Waschflasche mit Palladiumchlorürlösung eine Fällung erkennen ließ. Dies erfolgte zwischen 750° und 850°.

Zur quantitativen Messung der Kohlenoxyddrucke wurde nun das in das Kupferröhrchen umgefüllte Kohlenoxydkalium mit Graphitpulver überschichtet und die in der Vakuumapparatur bei 600—650° sich einstellenden ersten Drucke abgepumpt. Darauf wurde die Temperatur erhöht. Die erhaltenen Werte gibt Tabelle 13, sie sind durch ausgefüllte Quadrate in der Fig. 10 wiedergegeben.

Tabelle 13

t^0	662	760	741	778	856	883	960	848
p_{CO} mm . . .	53,0	168,1[2])	68,8	145,0	257,0	313,0	440,4	370,4

Die Drucke sind nicht vollkommen reversibel, sie entsprechen den bei der Carbonatzersetzung durch Kohlenstoff erhaltenen Drucken.

[1]) Justus Liebig, Ann. Phys. **11** (1834), 184; F. Heller, Ann. Phys. **24** (1837), 1; Bröchie, Ann. Phys. **113** (1863), 388; B. Nitzki u. Benkiser, Ber. **18** (1885), 1835. [2]) Gas abgezogen.

Zersetzungsdruck und Wärmetönung

Lithiumcarbonat und Kohlenstoff

Die in diesem System beobachteten Drucke sind vom Zersetzungsgrad abhängig. Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung $Li_2CO_3 + C_{x+2} = Li_2C_x + 3CO$. Eine Zersetzung des Li_2C_x in Lithiumdampf und Kohlenstoff tritt nicht ein, ein Herausdestillieren des Lithiums aus dem Substanzgemisch konnte selbst bei 1000° nicht beobachtet werden.

Die Wärmetönung der Reaktion ergibt sich zu 179500 cal unter Benutzung folgender Werte für die Bildungswärmen der in Frage kommenden Verbindungen: $Li_2CO_3 = 291{,}8$ Cal[1]), Schmelzwärme = 10 Cal, $Li_2C_2 = 15{,}3$ Cal, $3CO = 3 \cdot 29{,}0$ Cal. Der Kohlenoxyddruck berechnet sich dann zu:

$$\log K = \log p_{CO}{}^3 = -\frac{179500}{4{,}571\,T} + 3 \cdot 1{,}75 \log T + 10{,}5.$$

Da aber eine Lösung von Lithium in Kohlenstoff stattfindet, das System also divariant ist, so sind die so errechneten CO-Drucke zu niedrig. Erst wenn der Lithiumgehalt der restierenden Kohle etwa den des Lithiumkarbides erreicht, nähern sich die aus dieser Gleichung berechneten Kohlenoxyddrucke den wirklich beobachteten, wie die folgende Gegenüberstellung zeigt.

$T = 1215°$	$\log K_{gef.} = -2{,}903$	$\log K_{ber.} = -5{,}55$
$1339°$	$-1{,}342$	$-2{,}40$

Trägt man die Logarithmen der gefundenen K-Werte in Abhängigkeit von $1/T$ auf, so liegen die Punkte der Kurve 1 Fig. 8 sehr gut auf einer Geraden. Ebenfalls trifft dies für die Kurve 2 und 3 zu, dagegen erhält man für die Kurve 4 und 5 keine Geraden mehr (vgl. Fig. 11).

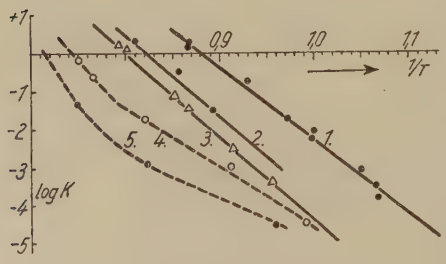


Fig. 11

Errechnet man aus den CO-Drucken der Kurven 1—5 Fig. 8 auf Grund der Näherungsformel nach Nernst die zugehörigen Wärmetönungen, so findet man, daß diese mit fortschreitendem Umsatz zunehmen. Man erhält folgende Werte für Q:

Kurve 1: $Q = 127{,}5$—$139{,}5$ Cal
„ 2: $Q = 141{,}5$—$149{,}5$ „

[1]) de Forcrand, Compt. rend. **146** (1908), 512.

Kurve 3: $Q = 143{,}0—154{,}5$ Cal
„ 4: $Q = 148{,}5—166{,}5$ „
„ 5: $Q = 160{,}5—174{,}0$ „

Daraus ergeben sich folgende angenäherten Bildungswärmen für die Lösungen von Lithium in Kohlenstoff, wenn man für die Bildungswärme des geschmolzenen Li_2CO_3 den Wert 281,8 Cal einsetzt.

LiC_∞	62,8 Cal	$Li_{1,5}C_2$	46,3 —28,3 Cal
$Li_{0,4}C_2$	53,3 —45,3 „	$Li_{1,9}C_2$	34,3 —20,8 „
$Li_{1,1}C_2$	51,8 —40,3 „		„

Die Bildungswärme des Li_2C_2 beträgt nach Guntz[1]) 15,3 Cal.

Natriumcarbonat und Kohlenstoff

Da Natriumcarbonat bei 854° schmilzt, so vollzieht sich die Einwirkung des Graphits unterhalb dieser Temperatur auf festes, oberhalb auf flüssiges Carbonat. Die Schmelzwärme beträgt 9,1 Cal/Mol. Als Reaktionsprodukte entstehen, da Natrium bei 877° siedet, Natriumdampf und Kohlenoxyd. Natriumcarbid (Na_2C_2) bildet sich nicht, da es bei diesen Temperaturen nicht mehr beständig ist. Nach E. W. Guernsey und M. S. Sherman[2]) besitzt das Carbid folgende Zersetzungsdrucke:

t^0	600	650	700	797
p mm	32	79	91	760

Die Einwirkung erfolgt also nach

$$Na_2CO_3 + 2C = 2Na_{Dampf} + 3CO$$

und die Auftragung der Werte von $\log K$ gegen $1/T$ müßte in erster Annäherung eine Gerade ergeben. Da durch die Messung der Kohlenoxyddrucke die Reaktion bestimmt worden ist, so ergeben sich oberhalb 877° die Natriumdrucke aus der Gleichung $p_{Na} = {}^2/_3\, p_{CO}$; $\log K$ ist also gleich $\log p_{Na}^2 \cdot p_{CO}^3 = \log p_{CO}^5$. Trägt man diese Werte in Abhängigkeit von $1/T$ auf, so erhält man die Punkte der Fig. 12, sie entsprechen in erster Annäherung der Geraden $\log K = \log p_{Na}^2 \cdot p_{CO}^3 = 51{,}0 \cdot 1/T + C$. Aus dem Temperaturkoeffizienten berechnet sich also die Wärmetönung obiger Reaktion zu $51{,}0 \cdot 4{,}571 = 233000$ cal. Setzt

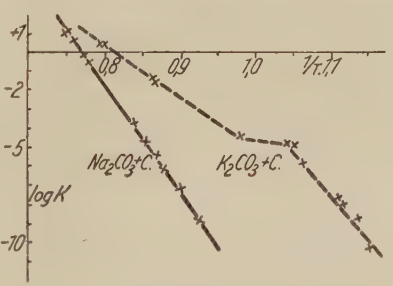


Fig. 12

[1]) M. Guntz, Compt. rend. **126** (1898), 1866 (korr. Wert).
[2]) E. W. Guernsey u. M. S. Sherman, Journ. Am. chem. Soc. **48** (1926), 143.

man diesen Wert in die NERNST'sche Näherungsformel ein, so erhält man für $\log K = -\frac{233000}{4{,}571 \cdot T} + 5 \cdot 1{,}75 \log T + 12{,}02$, unter Verwendung von $i_{CO} = 3{,}5$; $i_{Na} = 0{,}76$. Die folgende Tabelle gibt einen Vergleich der so errechneten mit den gefundenen $\log K$-Werten.

t^0. . . .	810	838	861	877	897	920	1008	1018	1058
p_{CO} mm	20,2	44,3	75,7	81,0	112,7	170,0	734,0	870,0	1139,5
$\log K_{gef.}$	−8,234	−6,549	−5,362	−5,053	−4,496	−3,603	−0,428	−0,057	+0,614
$\log K_{ber.}$	−8,927	−7,209	−6,199	−5,520	−4,704	−3,795	−0,559	−0,173	+1,055

Die Übereinstimmung ist in den Grenzen der NERNST'schen Näherungsformel befriedigend. Im Temperaturintervall von 890 bis 1020° ist sie sogar als gut anzusprechen.

Aus der Wärmetönung der obigen Reaktion von 233000 cal läßt sich nun die Verdampfungswärme des Natriums berechnen und zwar aus folgenden thermochemischen Gleichungen:

$2[Na] + [C] + 3(O)$	$= [Na_2CO_3]$	$+ 272{,}6$ Cal
$[Na_2CO_3]$	$= Na_2CO_3$	$- 9{,}1$ „
$2Na$	$= 2[Na]$	$+ 1{,}3$ „
$2Na + [C] + 3(O)$	$= Na_2CO_3$	$+ 264{,}8$ Cal
$2(Na) + 3(CO)$	$= Na_2CO_3 + 2[C]$	$+ 233{,}0$ „
$2(Na) + 3(CO)$	$= 3[C] + 2Na + 3(O)$	$- 31{,}8$ Cal
$3[C] + 3(O)$	$= 3(CO)$	$+ 87{,}0$ „
$2(Na)$	$= 2Na$	$+ 55{,}2$ Cal

Die Verdampfungswärme λ des Natriums errechnet sich somit zu 27,6 Cal/G-Atom. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit $\lambda = 26{,}5$ Cal/G-Atom, den R. LADENBURG und E. THIELE[1]) aus der Dampfdruckkurve erhielten.

Kaliumcarbonat und Kohlenstoff

Trägt man für dieses System $\log K = \log p_{CO}^3 \cdot p_K^2$ gegen $1/T$ auf, so erhält man eine gebrochene Gerade, wie aus Fig. 12 hervorgeht. Das deutet darauf hin, daß sich hier folgende beiden Reaktionen überlagern:

$$K_2CO_3 + 2C \longrightarrow 2K_{Dampf} + 3CO$$
$$2K_{Dampf} + 3CO \rightleftarrows \tfrac{1}{3}(KCO)_6 + CO$$

Durch das überschüssige Kohlenoxyd sowie durch den übergeschichteten Graphit wird die Bildung des Kohlenoxydkaliums be-

[1]) R. LADENBURG u. E. THIELE, Z. phys. Chem. (B) 7 (1930), 162.

günstigt.[1]) Dies erklärt auch, daß die Reaktionsdrucke weitaus größer sind, als sich auf Grund der Näherungsformel nach Nernst für die Reaktion:

$$K_2CO_{3fest} + 2\,C = 2\,K_{Dampf} + 3\,CO \quad -234{,}2\ Cal$$

berechnen läßt, wenn man zur Berechnung der Wärmetönung die Schmelzwärme + Verdampfungswärme des Kaliums zu 21,2 Cal/G-Atom und die Bildungswärme des Kaliumcarbonats zu 278,8 Cal einsetzt.

Eine Bildung von Kaliumdampf tritt also erst ein, wenn $p_K^{(KCO)_6}$ größer als $p_K^{K_2CO_3+C}$ ist. Dies scheint bei höheren Temperaturen der Fall zu sein, denn z. B. für den höchst gemessenen Kohlenoxyddruck bei 975° von 1065 mm ergibt sich eine Übereinstimmung mit den aus der Gleichung:

$$K_2CO_{3fl.} + 2C = 2\,K_{Dampf} + 2CO \quad -222{,}1\ Cal$$

nach Nernst errechneten K-Werten, wie die folgende Aufstellung zeigt:

t^0	p_{CO}	p_K	$\log K_{gef.}$	$\log K_{ber.}$
971	1065,3	712	+ 0,383	+ 0,420
975	1078,0	721	+ 0,410	+ 0,480

Zu beachten ist noch, daß nicht wie beim Natriumcarbonat diese hohen Drucke nach dem Abpumpen reproduzierbar sind.

Zersetzungsdruck und katalytische Wirksamkeit

Wie wir schon eingangs erwähnt haben, sind die Alkalicarbonate gute Katalysatoren bei der Vergasung von Kohle durch Wasserdampf, und zwar in der Reihenfolge Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat. Die Wirksamkeit des Lithiumcarbonats ist noch nicht genügend festgelegt. Die bessere Wirkung des Kaliumcarbonats gegenüber Natriumcarbonat geht also, wie die vorstehende Untersuchung der Zersetzungsdrucke zeigt, diesen parallel, wie es die chemische Deutung katalytischer Oxydationsreaktionen fordert.[2])

Es läßt sich also nun folgender Mechanismus für die katalytische Wirkung der beiden Carbonate aufstellen:

Der primäre Vorgang, die Reduktion erfolgt nach

$$1.)\quad Na_2CO_3 + 2C = 2\,Na_D + 3\,CO.$$

---

[1]) F. Heller, Ann. Phys. **24** (1837), 1.

[2]) C. Kröger, Z. anorg. u. allg. Chem. **205** (1932), 369.

Das Natrium verdampft und setzt sich im Dampfraum mit dem Wasserdampf um:

2.) $2\,Na + H_2O = Na_2O + H_2$

$$Na_2O + H_2O = 2\,NaOH.$$

NaOH kondensiert sich wieder auf der Kohleoberfläche und bildet mit Kohlenoxyd Carbonat zurück nach:

3.) $2\,NaOH + 2\,CO \longrightarrow [2\,HCOONa] \longrightarrow \begin{bmatrix} COONa \\ | \\ COONa \end{bmatrix} + H_2$

$$\downarrow$$

$$Na_2CO_3 + CO$$

Als Gesamtreaktion ergibt sich also:

$$2\,C + 2\,H_2O = 2\,H_2 + 2\,CO.$$

Daß die Rückbildung nach Gleichung (3) erfolgt, konnte durch folgende Versuche bewiesen werden. Es ist bekannt, daß bei Temperaturen zwischen 100—200° NaOH Kohlenoxyd unter Formiatbildung bindet, und daß dies Formiat beim Calcinieren in Carbonat über das Oxalat übergeht.[1]) Leitet man nun Kohlenoxyd in geschmolzenes NaOH bzw. KOH, so tritt bei 550—600° eine rasche und weitgehende Carbonatbildung ein.

Für die Wirksamkeit des Kaliumcarbonates gilt demnach derselbe Mechanismus. Eine beträchtliche Mitwirkung von etwa entstehendem Kohlenoxydkalium kommt nicht in Frage, da dieses nach folgenden Versuchen beim Behandeln mit Wasserdampf sich hauptsächlich unter Kohlenstoffabscheidung zersetzt. So konnte nach der Zersetzung bei 550° nach der Auflösung des Reaktionsproduktes in Wasser neben viel Kohlenstoff nur eine geringe Carbonatbildung nachgewiesen werden. Nimmt man die Zersetzung durch den Wasserdampf bei 250° vor, so ergibt sich nach dem Auflösen eine tief dunkel braune Lösung, die von Kohlenstoffflocken durchsetzt ist. Die Lösung scheint gewisse Mengen von Oxalsäure und Krokonsäure zu enthalten.[2])

Zusammenfassung

Die bei der Einwirkung von Graphit auf Alkalicarbonat sich einstellenden Reaktionsdrucke wurden bestimmt. Beim Lithiumcarbonat sind diese Drucke reversibel, aber abhängig von der umgesetzten Substanzmenge. Die Reaktion der Kohle mit Natrium-

[1]) Vgl. Gmelin, 8. Aufl., Bd. Na, S. 806, 842f.

[2]) Vgl. F. Heller, l. c.; B. Nitzki u. Benkiser, l. c.

carbonat liefert ein univariantes Gleichgewicht, die Kohlenoxyddrucke sind reversibel und reproduzierbar, ihre Größe läßt sich auf Grund der Näherungsformel von Nernst gut berechnen, obgleich die Moländerung 5 ist. Die auf Grund des Temperaturkoeffizienten der Kohlenoxyddrucke errechnete Wärmetönung der Reaktion läßt noch eine Bestimmung der Verdampfungswärme des Natriums zu. Die Reaktionsdrucke bei Verwendung von Kaliumcarbonat dagegen zeigen sich wieder abhängig von der Substanzmenge und sind nicht reversibel. Dies wird auf eine sekundäre Bildung von Kohlenoxydkalium zurückgeführt, die durch die Überschichtung des Reaktionsgemisches mit Graphitpulver (wodurch die Messung der Reaktionsdrucke hier, sowie auch beim Natriumcarbonat erst ermöglicht werden konnte) begünstigt wird. Auf Grund der ausgeführten Versuche konnte der Mechanismus der katalytischen Wirkung des Natrium- und Kaliumcarbonates bei der Vergasung von Kohle und Koks durch Wasserdampf geklärt werden.

Eine Vertiefung unserer Kenntnisse über die Wechselwirkungen in den Systemen

$$\text{Alkalioxyd–}SiO_2\text{–}CO_2$$

ist in mehrfacher Hinsicht sehr erwünscht. Neben der experimentellen Petrologie hat noch die Technik, und hier in erster Linie die des Glasschmelzens, an der genaueren Erfassung der in diesen Systemen auftretenden Gleichgewichte ein größeres Interesse.[1] [2]) Für die Petrologie sind diese Untersuchungen mehr von indirekter Wichtigkeit, in Hinblick auf die Existenz ähnlich komplizierter Systeme im magmatischen Schmelzfluß. Dem Magma entweichen bei vulkanischen Ausbrüchen Dämpfe und Gase (H_2O, CO_2, HCl, SO_2 usw.), die mit den schwerer flüchtigen Teilen Verbindungen eingehen können.

Es fehlt demgemäß nicht an Arbeiten, in denen versucht wird, die im Schmelzfluß bei höheren Temperaturen auftretenden Gleichgewichtserscheinungen zu bestimmen. Erwähnt seien hier die älteren Arbeiten von Yorke[3]), Bloxam[4]), Mallard[5]), Scheerer[6]), Ebell[7]), v. Wittorf[8]), Cobb[9]) und vor allem Niggli[10]). In neuerer Zeit beschäftigte sich Weyl[11]) mit den inversen Reaktionen der Einwirkung von Kohlensäure auf Silikate bei hohen Drucken, sowie Howarth

---

[1]) G. Tammann u. W. Ölsen, Z. anorg. u. allg. Chem. **193** (1930), 245.
[2]) W. E. S. Turner, Glastechn. Ber. **9** (1931), 151.
[3]) P. Yorke, Phil. Mag. (4) **14** (1857), 476.
[4]) C. L. Bloxam, Journ. chem. Soc. **12** (1859), 177.
[5]) E. Mallard, Ann. chim. phys. (4) **28** (1873), 105.
[6]) T. Scheerer, Lieb. Ann. **116** (1860), 129.
[7]) P. Ebell, Dinglers polyt. Journ. Stuttgart **228** (1870), 160.
[8]) M. v. Wittorf, Z. anorg. Chem. **39** (1904), 187.
[9]) J. W. Cobb, Journ. Soc. Chem. Ind. **29** (1910), 69, 250, 335, 799.
[10]) P. Niggli, Z. anorg. Chem. **84** (1914), 229.
[11]) W. Weyl, Glastechn. Ber. **9** (1931), 641.

und Turner[1]) mit den Dissoziationsdrucken von Natriumcarbonat unter dem Einfluß von Kieselsäure.

Die Ergebnisse dieser Arbeiten werden noch im Verlauf unserer Untersuchungen bei den einzelnen Systemen besprochen werden. In experimenteller Hinsicht ist in allen diesen Arbeiten außer in den neueren von Weyl und Turner versucht worden, die Gleichgewichte einfach durch Bestimmung des konstanten Gewichtsverlustes in Äquivalenten und Molekularprozenten beim Erhitzen von Alkalicarbonat mit Quarz bei konstanter Temperatur und mitunter nicht gleichen Kohlensäuredrucken zu bestimmen. Die eindeutigsten Ergebnisse mit dieser Arbeitsweise erhielt Niggli, der die Existenz folgender Gleichgewichte in den Schmelzen dieser Systeme bei 900° wahrscheinlich machen konnte:

$$K_2Si_2O_5 + K_2CO_3 = 2\,K_2SiO_3 + CO_2$$
$$Na_2SiO_3 + Na_2CO_3 = Na_4SiO_4 + CO_2$$
$$Li_4SiO_4 + 2\,Li_2CO_3 = Li_8SiO_8 + 2\,CO_2$$

Unsere Bestrebungen gingen nun dahin, ganz allgemein die in diesen Systemen auftretenden Gleichgewichte quantitativ zu erfassen. Dies konnte nur dadurch geschehen, daß die sich an bestimmten Gemischen von Alkalicarbonat mit Kieselsäure bzw. Alkalisilikaten einstellenden Kohlensäuredrucke manometrisch gemessen wurden.

Eine analytische Erfassung der Gleichgewichte ist nicht möglich, da eine quantitative Trennung der verschiedenen Silikate mit genügender Genauigkeit noch nicht zu erreichen ist. Zwar läßt sich der Prozentgehalt der Gemische an umgesetztem und nicht umgesetztem Quarz durch die Löslichkeit des ersteren in Natriumcarbonat-Lösung angenähert bestimmen. Liegt jedoch ein Gemisch von 2 oder 3 Silikaten vor, so ist eine quantitative Trennung wenigstens für die Alkalisilikate vorerst nicht möglich. Für die Calciumsilikate ist in neuester Zeit von W. Jander und Hoffmann[2]) ein quantitatives Trennungsverfahren ausgearbeitet worden.

Die von uns für die Bestimmung der Gleichgewichtsdrucke und für die CO_2-Abbauversuche gewählte Apparatur ist die für solche Messungen allgemein übliche, und ist schon in einer früheren Arbeit skizziert worden.[3])

Das eingewogene Substanzgemisch befand sich in einseitig geschlossenen Nickel- oder Kupferröhrchen, die in ein Porzellanrohr

[1]) I. T. Howarth u. W. S. Turner, Glastechn. Ber. 9 (1931), 222.

[2]) W. Jander u. E. Hoffmann, Z. angew. Chemie 46 (1933), 76.

[3]) C. Kröger u. E. Fingas, Z. anorg. u. allg. Chem. 212 (1933), Heft 3.

eingesetzt wurden. Dies geschah deshalb, um eine Mitwirkung des Porzellans sicher zu vermeiden. Das Porzellanrohr wurde so in den elektrischen Ofen eingeführt, daß sich die Substanz in der heißesten, temperaturbeständigen Zone befand. Verschlossen ist es durch eine Schliffkappe, deren Kapillaransatz zum Manometer führt und die bei manchen Versuchen noch eine Durchführung für das Thermoelement besaß. Meistens wurde jedoch das Thermoelement zwischen Ofenwand und Porzellanrohr eingesetzt, da auch so die Temperaturangaben mit der ersten Art der Einführung übereinstimmten. An der Kapillare befand sich noch ein Ansatz mit Hahn, der in Verbindung mit der Vakuumpumpe (PFEIFFER'sche Ölpumpe) stand, und ein zweiter, der das Anschließen einer kalibrierten Bürette ermöglichte, um bestimmte CO_2-Mengen den zu untersuchenden Systemen entziehen zu können.

Die Temperaturkonstanz wurde teils mit der Hand, teils durch selbstverfertigte Eisenwiderstandslampen einreguliert und beträgt im Mittel $\pm$ 1—3°.

Gleichgewichte im System Li_2O–SiO_2–CO_2

Nimmt man nach JAKOB[1]) an, daß Silicium die maximale Koordinationszahl 6 gegen Sauerstoff zukommt, so wäre die normale Kieselsäure eine achtbasische Säure der Formel H_8SiO_6 aus der durch Austritt von Wasser, die koordinativ ungesättigten Säuren H_6SiO_5, H_4SiO_4 und H_2SiO_3 entstehen können. An Lithiumsalzen der Kieselsäure wären also die Verbindungen Li_2SiO_3, Li_4SiO_4, Li_6SiO_5 und Li_8SiO_6 zu erwarten. In dem Schmelzgleichgewichtsdiagramm des Systems Li_2O–SiO_2 nach F. C. KRACEK[2]) tritt nun nur Li_2SiO_3 als singuläre Phase auf (Schmelzpunkt 1201°). Ferner noch Li_4SiO_4 und von kieselsäurereicheren Silikaten das $Li_2Si_2O_5$ als inkongruent schmelzende Verbindungen (1255 bzw. 1033°). Lithiumdisilikat nimmt geringe Mengen von Tridymit und Lithiummetasilikat unter Mischkristallbildung auf.

Die Dissoziation des Lithiumcarbonats

Zu den Messungen wurden bestimmte Mengen von vorher feinst gepulvertem, bei 360° calciniertem Lithiumcarbonat (KAHLBAUM) in ein 10 cm langes Cu-Röhrchen eingewogen. Diese Röhrchen waren lang genug, daß das etwa an der heißesten Stelle verdampfende Lithiumcarbonat sich noch innerhalb des Metallröhrchens nieder-

[1]) J. JAKOB, Helvet. Chim. Acta **3** (1920), 669.
[2]) F. C. KRACEK, Journ. of physical. Chem. **34** (1930), 2641.

schlagen mußte. Eine Reaktion von verdampftem Lithiumcarbonat mit dem Porzellan ist also auf diese Weise unterbunden. Es mußte hierauf besonderer Wert gelegt werden, weil TURNER[1]) behauptete, daß die von LEBEAU[2]) und JOHNSTON[3]) gefundenen Kohlensäuredrucke der Carbonate eben durch diese Reaktion von verdampften Carbonatmolekülen mit Porzellan hervorgerufen worden wären. Die Vorversuche mit verschiedenen Einwaagen an Lithiumcarbonat zeigten nun, daß je höher die Temperatur liegt, bei der die ersten 25—50 mm Druck abgezogen werden und je öfter dies geschieht, um so niedriger die danach beobachteten Drucke sind. Die Kohlensäuredrucke von Lithiumcarbonat sind also nicht reproduzierbar, wohl aber selbst bei sehr starker Temperaturerniedrigung gut reversibel. Die Einstellungsgeschwindigkeit ist sehr groß. Die Endeinstellung ist an den Druckschwankungen analog den Temperaturschwankungen sehr gut kenntlich. Ferner zeigte sich, daß trotz Abpumpens der adsorbierten Feuchtigkeit bei 400—500°, vor den eigentlichen reversiblen Reaktionsdrucken geringe, nicht vollständig reversible Drucke auftraten. Es wurde deshalb bei dem Hauptversuch, dessen Ergebnisse die Tabelle 14 und die Fig. 13 wiedergeben, so verfahren, daß die

Tabelle 14

Einwaage: 0,5 g Li_2CO_3. Anheizen auf 850°, Restdruck von 10,1 mm bei 730° abgezogen

t^0	p_{CO_2} mm	CO_2-Entzug cm^3, 0°/760 mm	t^0	p_{CO_2} mm	CO_2-Entzug cm^3, 0°/760 mm
851	17,1	—	1055	44,8	—
963	58,1	—	1010	27,0	—
1034	119,1	—	960	12,0	—
1055	153,2	7,3	928	3,0	—
1057	75,2	—	1073	74,0	4,3
992	33,2	—	1074	56,0	6,4
949	15,2	—	1073	26,0	5,3
901	2,2	—	1074	20,0	3,2
1019	42,2	—	1074	14,0	1,9
1056	75,2	4,3	1074	8,0	

Einwaage: 0,8—0,85 g Li_2CO_3. Dreimaliges Absaugen der ersten Drucke bei 860°

t^0	918	901	1001	856	919	956	1073	856	801	856
p_{CO_2} mm	58,0	50,0	114,0	27,1	55,1	78,0	211,0	30,4	10,8	28,8

Einwaage: 0,75 g Li_2CO_3. Einmaliges Absaugen bei 720 und 790°

t^0	790	838	892	770	851	893	966	992	1047
p_{CO_2} mm	7,8	29,7	55,7	22,2	34,2	52,2	109,2	132,2	208,2

[1]) E. TURNER, Soc. Glass Techn. **15** (1931), 360.

[2]) P. LEBEAU, Ann. chim. phys. (8) **6** (1905), 425.

[3]) J. JOHNSTON, Z. phys. Chem. **62** (1908), 342.

Temperatur auf 850° gesteigert wurde, dann nach Einstellen des Druckes wieder auf etwa 700° erniedrigt und der nicht reversible Restdruck abgepumpt wurde. Dies wurde nötigenfalls noch ein zweites Mal wiederholt, bis vollständige Reversibilität vorliegt. Erst dann wurden die sich mit steigender Temperatur einstellenden Drucke abgelesen. Dadurch konnten die erhaltenen Werte bei einem zweiten Versuch mit 0,5 g Einwaage genau reproduziert werden.

In der Tabelle 14 und Fig. 13 sind auch noch die in zwei Versuchsreihen beobachteten Drucke angegeben, die mit größeren Einwaagen

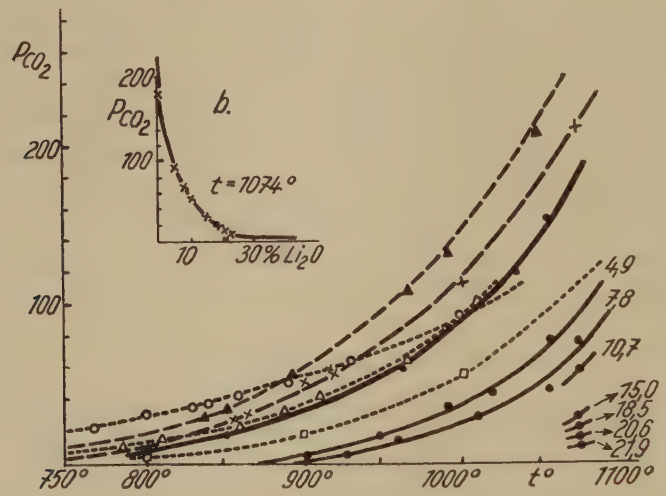


Fig. 13 und 13b. Dissoziationsdrucke von Li_2CO_3

× Einwaage 0,8—0,85 g, 3maliges Abpumpen der ersten Drucke bei 860°
▲ Einwaage 0,75 g, 1maliges Abpumpen bei 720°, ein zweites Mal bei 790°
• Einwaage 0,5 g, nach dem Anheizen auf 850°, Restdruck bei 730° abgezogen
○ Werte von Lebeau; △ Werte von Johnston; □ Werte von Turner

und verschiedener Vorbehandlung erhalten wurden. Zum Vergleich sind noch in Fig. 13 die von Lebeau, Johnston und Turner erhaltenen Werte durch Kreise, Dreiecke und Quadrate eingezeichnet.

Die Versuche zeigen einmal die Abhängigkeit der Dissoziationsdrucke von der anfänglichen Substanzmenge, sowie ihre Abnahme mit steigender Lithiumoxydbildung. Das System ist also divariant. Die Gasentnahme geschah durch Öffnen des Hahnes einer vorgelegten kalibrierten Bürette. Die jeweils vorhandenen Mengen Lithiumoxyd in Prozenten des eingewogenen Carbonats nach dem entsprechenden Gasentzug sind 4,9; 7,8; 10,7; 15,0; 18,5; 20,6 und 21,9%. Diese

Abhängigkeit der Kohlensäuredrucke vom Lithiumoxyd–Lithiumcarbonatverhältnis des Bodenkörpers gibt auch die Fig. 13b.

Da, wie diese Figur zeigt, bei einer Anreicherung von Lithiumoxyd in geschmolzenem Carbonat bis zu 20% die Dissoziationsdrucke kontinuierlich abfallen, so ist eine Sättigung des Lithiumcarbonats an Lithiumoxyd bei diesem Verhältnis noch nicht erreicht. Es ist möglich, daß dies bei höheren Prozentgehalten an Lithiumoxyd zutrifft und daß dann in einem gewissen Intervall die Dissoziationsdrucke unabhängig vom steigenden Lithiumoxydgehalt des Bodenkörpers bleiben.

Auf das Auftreten von bivarianten Gleichgewichten bei der Dissoziation der Alkalicarbonate deuten auch noch folgende Beobachtungen hin. Lebeau fand, daß seine Werte für die Dissoziation des Natriumcarbonats nicht gut reproduzierbar sind und v. Wittorf gibt an, daß der Kohlensäuredruck über den homogenen Schmelzen von Natriumoxyd–Natriumcarbonat von der Temperatur und der Zusammensetzung der Schmelzen abhängig ist.

Die Einwirkung von Quarz auf Lithiumcarbonat

Die Geschwindigkeit einer Reaktion im festen Zustand ist abhängig von der Diffusionsgeschwindigkeit der einzelnen Komponenten ineinander, die wiederum außer von der Temperatur noch von der Korngröße und dem Mischungsverhältnis der Reaktionsteilnehmer abhängig ist.[1]) Es wurden daher für die nachstehenden Versuche die Ausgangsmaterialien (reinstes, bei 360° calciniertes Lithiumcarbonat und reiner bei 1000° geglühter Bockaer Quarzsand 99,8% SiO_2) aufs feinste gepulvert und durch Schütteln in einer Glasflasche, sowie Verreiben im Achatmörser innigst miteinander vermischt. Darauf erfolgte die Einwaage in das Metallröhrchen und dessen Einsetzen in die schon beschriebene Versuchsapparatur zur Druckmessung.

Nach Abpumpen geringer Feuchtigkeitsdrucke bei 200° wurde die Temperatur des Ofens auf einen bestimmten Wert gesteigert und die Einstellung konstanter Kohlensäuredrucke abgewartet. Je nach dem vorliegenden Mischungsverhältnisse von Quarz mit Carbonat und der Temperatur wurde diese Konstanz in 100 bis 400 Stunden erreicht. Um die Einstellung besser verfolgen zu können, wurde die Änderung der Kohlensäuredrucke mit der Zeit graphisch

[1]) G. Tammann, Z. angew. Chemie **39** (1925), 869; W. Jander, l. c. **41** (1927), 75.

aufgetragen. Einige dieser Kurven sind in Fig. 14 wiedergegeben. Die den Kurven beigegebenen Zahlen geben die entsprechenden Temperaturen. Zuerst wurden die bei einem Molverhältnis von 1 Mol Lithiumcarbonat zu 1 Mol Kieselsäure sich ein-

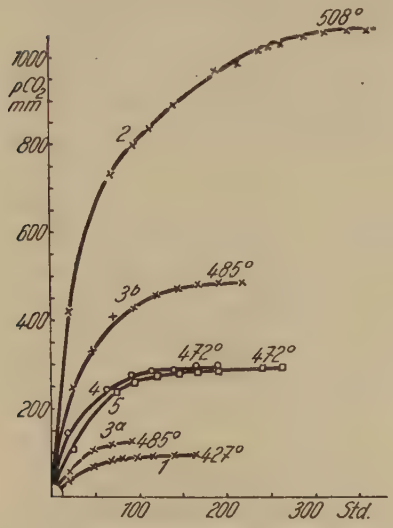


Fig. 14. Molverhältnis
$1Li_2CO_3:1SiO_2$ ×; $1Li_2CO_3:2SiO_2$ ○
$2Li_2CO_3:1SiO_2$ □

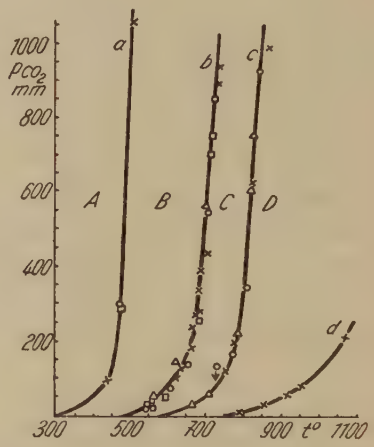


Fig. 15.

stellenden Drucke aufgenommen. Die Enddrucke und ihre Temperaturabhängigkeit gibt die folgende Tabelle 15 und die Kurve *a* der Fig. 15 wieder.

Tabelle 15

(1 g Substanzgemisch)

t^0	p mm	Einstelldauer in Stunden	t^0	p mm	Einstelldauer in Stunden
312	1,8	72	508	1055,8	504
437	95,6	168	485	481,8	268

Das Anwachsen der Kohlensäuredrucke mit der Zeit bei den letzten 3 Temperaturen geben die Kurven *1—3b* der Fig. 14 wieder. Zu bemerken ist, daß beim Übergang von hohen Temperaturen zu niederen durch das gebildete Reaktionsprodukt eine so starke Hemmung hervorgerufen wird, daß nach Absaugen des der höheren Temperatur entsprechenden Kohlensäuredruckes die Reaktion nur ganz langsam weiter verläuft und nicht ihren wahren Enddruck

erreicht, wie die Kurve *3a* der Fig. 14 zeigt. Diese Hemmung konnte jedoch dadurch beseitigt werden, daß nach Abkühlen des Ofens die Substanz herausgenommen und nochmals gut im Achatmörser verrieben wurde. Nach dem Wiedereinfüllen und Anheizen auf die alte Temperatur (485°) ergab sich dann eine raschere Einstellung des der Temperatur entsprechenden Enddruckes. Die Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktionskomponenten durch das Reaktionsprodukt wird also, wenn dessen Menge (Schicht) einen bestimmten Betrag (Dicke) überschreitet, stark herabgesetzt.

Die gemessenen Enddrucke sind nicht reversibel, da bei Temperaturerniedrigung der Druck nur um einige Millimeter zurückgeht, die der Abkühlung des heißen Gasvolumens entsprechen. Die Konstanz des Enddrucks wurde 15—24 Stunden überprüft, die Änderungen in dieser Zeit überschritten nicht $\pm$ 2 mm. Während der Reaktion fand ein starkes Zusammensintern oder Zusammenbacken der Teilchen der Komponenten nicht statt. Die Substanz war noch nach dem Versuch ein lockeres Pulver, das ohne weiteres aus dem Metallröhrchen ausgeschüttet werden konnte.

Da die Natur des sich bildenden Silikates nicht ohne weiteres gegeben ist, mußte erst geprüft werden, ob die bei verschiedenen molaren Mischungsverhältnissen sich einstellenden Enddrucke die gleichen, oder ob sie voneinander verschieden sind. In letzterem Falle war die gleichzeitige Bildung verschiedener Silikate zu erwarten. Die bei 1 g eines Gemisches aus 1 Mol Lithiumcarbonat mit 2 Molen Kieselsäure sich in Abhängigkeit von der Zeit einstellenden Drucke bei einer Temperatur von 473° sind durch die Kurve *4* der Fig. 14 wiedergegeben. Der sich nach etwa 160 Stunden einstellende Enddruck, dessen Konstanz 24 Stunden überprüft wurde, liegt bei 293,8 mm und fügt sich gut der Kurve *a* der Fig. 15 ein, die die Enddrucke der molaren Mischung wiedergibt. Der Punkt ist auf der Kurve durch einen Kreis wiedergegeben.

Die Kurve *5* der Fig. 14 gibt den zeitlichen Verlauf des sich über einem Gemisch aus 2 Mol Lithiumcarbonat und 1 Mol Kieselsäure bei 472° einstellenden Kohlensäuredruckes wieder. Diese Mischung reagiert also am langsamsten. Der Enddruck, der sich nach etwa 190 Stunden einstellt und dessen Konstanz 48 Stunden beobachtet wurde, erreicht hier mit 288,4 mm dieselbe Höhe, wie beim vorherigen Versuch. Auch hier schließt sich dementsprechend der als Quadrat eingetragene Punkt gut der Kurve *a* der Fig. 15 an. Alle 3 Mischungen ergeben also dieselben Enddrucke, jedoch ist

die Einstellgeschwindigkeit verschieden, wie aus den beiden Kurven *4* und *5* der Fig. 14 hervorgeht. Bei kürzeren Zeiten sind also beträchtliche Unterschiede in den Druckwerten vorhanden. Solche Unterschiede, die z. B. von W. Turner auch beim Umsatz von Natriumcarbonat mit verschiedenen Molen Kieselsäure erhalten wurden, beruhen also nur auf unvollständiger Einstellung und dürfen deshalb nicht zu Aussagen über das entstandene Reaktionsprodukt herangezogen werden.

Bei der Einwirkung von Kieselsäure auf Lithiumcarbonat entsteht also primär nur ein einziges Silikat, dessen Natur durch Kohlensäureabbau des Systems Lithiumcarbonat–Kieselsäure ermittelt werden kann, wenn man von der in diesem Falle möglichen, jedoch nicht sehr genauen Analyse keinen Gebrauch machen will. Der Kohlensäureabbau wurde folgendermaßen ausgeführt. Das Prinzip hierbei war, da die Einstellung des Enddruckes nach dem ersten Kohlensäureentzug infolge der langsameren Reaktionsgeschwindigkeit zu viel Zeit erforderte, bei einer Temperatur, bei der der Enddruck 2—3 Atmosphären betragen müßte, die Reaktionsgeschwindigkeit bei fortgeschrittenem Umsatz bis zur Erreichung von etwa 1 Atm. zu beobachten, dann zu evakuieren und solange mit dem Kohlensäureentzug fortzufahren, bis diese Reaktionsgeschwindigkeit stark absinkt. Nachdem sich beim letzten Versuch mit der 1-g-Einwaage des Gemisches 2 : 1 der Enddruck von 288,4 mm eingestellt hatte, wurde die Temperatur auf 630° erhöht und gewartet, bis ein Druck von 1 Atm. erreicht war. Dann wurde 1 Stunde lang evakuiert, um die Umsetzungsgeschwindigkeit zu steigern und die Temperatur auf 590° erniedrigt. Da jetzt nach 4 Stunden wieder ein Druck von über 1 Atm. erreicht war, wurde nochmals $^1/_4$ Stunde evakuiert und die Temperatur auf 550° erniedrigt. Nach 15 Stunden hatte sich nunmehr ein Druck von 408,5 mm eingestellt, der abgezogen wurde. Nach weiteren 15 Stunden waren wiederum etwa 400 mm erreicht, nach 24 Stunden 700 mm. Darauf wurde erneut evakuiert, nach 24 Stunden hatten sich wiederum etwa 700 mm eingestellt. Nach dem nun folgenden Evakuieren wurden jedoch in 24 Stunden nur noch 200 mm erhalten. Da die bis jetzt abgepumpten Kohlensäuremengen in Natronkalkröhren aufgefangen worden waren, konnte die bis jetzt entzogene Kohlensäuremenge zu 0,193 g bestimmt werden. Dem vollkommenen Umsatz der eingewogenen 0,725 g Lithiumcarbonat entsprechen 0,432 g Kohlensäure. Es ist also nahezu die Hälfte des eingewogenen Carbonates verbraucht worden, was auf einen Umsatz im Sinne von

$$Li_2CO_3 + SiO_2 = Li_2SiO_3 + CO_2$$

schließen läßt. Disilikat ($Li_2Si_2O_5$) bildet sich nicht, da dann nur 0,108 g Kohlensäure hätten entbunden werden dürfen.

Daß die anfängliche Reaktionsgeschwindigkeit schon stark abnimmt, bevor die genau entsprechende Menge Lithiumcarbonat umgesetzt ist, ist wohl auf die schon erwähnte Reaktionshemmung durch das sich stärker anreichernde Lithiummetasilikat zurückzuführen. Denkbar wäre noch, daß ein Teil der Kieselsäure mit dem Metasilikat Mischkristalle (feste Lösungen) bildet, die dementsprechend langsamer reagieren, und auch niedere Enddrucke aufweisen.

Das entstehende Silikat ist also Lithiummetasilikat. Der exakte Beweis dafür konnte dadurch erbracht werden, daß nach Absaugen dieser letzten 200 mm sich bei 543° ein reproduzierbarer Druck von 18,5 mm ergab und bei weiter steigender Temperatur die Drucke der Tabelle 16 (vgl. die Kreise der Kurve *b*, Fig. 15). Diese Drucke werden auch erhalten, wenn man auf reines kristallisiertes Lithiummetasilikat Lithiumcarbonat einwirken läßt.

Tabelle 16

(vgl. die Kreise, Kurve *b*, Fig. 15)

t^0	543	589	650	710
p mm	18,5	53,2	136,2	543,8

Die Einstellung dieser Drucke erfolgt sehr rasch, auch sind sie gut reversibel, so daß bei langsamem Weiterheizen die Gleichgewichtsdrucke sich sofort einstellen. Temperaturschwankungen machen sich durch entsprechende Manometerschwankungen bemerkbar.

Die Reaktion von Lithiummetasilikat mit Lithiumcarbonat

(Das Gleichgewicht $Li_2CO_3 + Li_2SiO_3 \rightleftarrows Li_4SiO_4 + CO_2$)

Lithiummetasilikat schmilzt kongruent bei 1201°. Es kann deshalb leicht in kristallisierter Form erhalten werden. Zu seiner Darstellung wurde, um eine allzu starke Verdampfung des Lithiumoxydes bzw. Lithiumcarbonates zu verhindern, das äquimolekulare Gemisch von Kieselsäure und Lithiumcarbonat bei etwa 850 ° im Platintiegel gesintert, bis die gesamte Kohlensäure entbunden ist und danach bei 1200° geschmolzen. Nach dem Abkühlen zeigte das Lithiummetasilikat nadelige Kristallisation, entsprechend den Angaben von W. Weyl.[1])

[1]) W. Weyl, Glastechn. Ber. 9 (1931), 650.

Ein Teil dieses fein gepulverten Metasilikates wurde mit Lithiumcarbonat im Molverhältnis 1 : 1 gut gemischt, in ein Metallröhrchen eingewogen und nach Abpumpen geringer Fehldrucke bei etwa 300° die sich mit steigender Temperatur einstellenden Gleichgewichtsdrucke bestimmt. Die Konstanz der Drucke wird schon nach 1 bis 2 Stunden erhalten. Desgleichen ist die Geschwindigkeit des reversiblen Vorganges der Kohlensäurebindung sehr groß, so daß sich auch mit fallender Temperatur die Gleichgewichtsdrucke einstellen. Die an 2,5 g und an 1,25 g Gemisch gemessenen Drucke gibt die folgende Tabelle 17 (und die Kreuze und Quadrate der Kurve *b* der Fig. 15).

Tabelle 17

Versuch 1 (1,25 g)			Versuch 2 (2,5g)		
t^0	p mm	Bemerkung	t^0	p mm	Bemerkung
545	29,1	abgepumpt	545	19,6	
555	37,8		585	56,8	
663	182,2		620	102,6	
677	254,2		635	128,3	
725	851,4	Temp. erniedrigt	683	281,4	5 Min. abgepumpt
532	18,7		673	236,6	
606	74,7		662	183,6	
720	751,0		735	887,9	
715	705,0		739	938,5	10 „ „
			668	243,2	5 „ „
			690	389,0	5 „ ,
			706	433,0	5 „ „
			685	336,0	5 „ „
			675	270,0	5 „ „

Zu beachten ist, daß die absoluten Temperaturangaben nur auf $\pm$ 1—2° genau sein können, so daß infolge des starken Anstieges der Drucke mit der Temperatur die in beiden Versuchsreihen beobachteten Drucke notgedrungen um die beobachteten Werte schwanken müssen. Wie die graphische Darstellung zeigt (Kurve *b*, Fig. 15), geben die Werte jedoch eine einheitliche Kurve.

Die Tabelle zeigt ferner, daß die Drucke auch nach sehr weitgehendem Kohlensäureentzug reproduzierbar sind. Sie sind also unabhängig von der eingewogenen Substanzmenge sowie von der Zusammensetzung der Bodenkörperphase. Das System ist also univariant.

Nach Beendigung des Versuches 2 war das Reaktionsgemisch stark im Röhrchen zusammengesintert. Ob eine teilweise Schmelzung eingetreten war (obgleich die niedrigsten Eutektika im System Li_2O—SiO_2 erst bei 1100° schmelzen), konnte nicht entschieden werden.

Um noch festzustellen, ob das gesamte Lithiumcarbonat bei der Umsetzung verbraucht wird, wurden noch 2,46 g Gemisch bei 738° isotherm zersetzt. Nachdem sich bei dieser Temperatur der Gleichgewichtsdruck von 950,1 mm eingestellt hatte, wurde 45 Minuten lang evakuiert. Das System ergab jedoch auch dann noch einen Druck von 961,3 mm, also Gleichgewichtseinstellung. Nach 5 Minuten Absaugen dieses Druckes ergab sich jedoch keine weitere Druckeinstellung mehr. Die Wägung der vorgeschalteten Natronkalkröhren ergab eine Kohlensäuremenge von 0,68 g, die der Zersetzung der eingewogenen Menge von 1,11 g Lithiumcarbonat vollkommen entspricht, da diese theoretisch 0,672 g Kohlensäure enthält.

Die Umsetzung muß also dem Gleichgewicht

$$Li_2CO_3 + Li_2SiO_3 \rightleftarrows Li_4SiO_4 + CO_2$$

folgen. Dafür spricht auch noch der folgende Versuch. 2 g eines Gemisches von 2 Mol Carbonat zu 1 Mol Kieselsäure wurden in ein Metallröhrchen eingewogen und sofort in der Meßapparatur auf 560° erhitzt, sowie bei dieser Temperatur solange die sich entwickelnde Kohlensäure abgepumpt, bis sich die schnell reversiblen und reproduzierbaren Drucke der Kurve *b* der Fig. 15 ergeben. Bis zu diesem Zeitpunkte war in dem Natronkalkrohre eine Kohlensäuremenge von 0,416 g (theoretisch 0,432 g) aufgefangen worden, die der Umsetzung zu Metasilikat entspricht.

Bei Steigerung der Temperatur ergaben sich sodann die folgenden Drucke:

Tabelle 17a

(vgl. Dreiecke, Kurve *b*, Fig. 15)

t^0	563	625	711
p mm	53,2	144,2	559,8

die also der Bildung von Lithiumorthosilikat zugehören, obgleich die beiden ersten Drucke wohl noch durch geringe Reste freier Kieselsäure etwas zu hoch ausfallen. Jetzt wurde auch bei dieser Temperatur (711°) solange Kohlensäure abgepumpt, bis sich kein Druck mehr einstellte. Eine Nachwaage der Natronkalkröhren ergab eine Gesamtkohlensäureabgabe von 0,815 g. Bei vollkommenem Umsatz hätten 0,864 g gefunden werden müssen. Die Differenz ist wohl darauf zurückzuführen, daß die Adsorptionskraft des Natronkalkes doch nicht ganz dazu ausreicht, restlos alle durchgesaugte Kohlensäure aufzunehmen.

Das Substanzgemisch war während dieses Versuches im Kupferrohr zu einer Säule zusammengesintert, die leicht herausgeschüttet werden konnte.

Die Einwirkung von Lithiumorthosilikat auf Lithiumcarbonat

Das beim isothermen Abbau aus 2,46 g Li-Metasilikat + Lithiumcarbonat bei 738° erhaltene Lithiumorthosilikat wurde im Molverhältnis 1 : 1 mit Lithiumcarbonat gemischt und die erhaltenen 1,94 g in ein Metallröhrchen eingefüllt. Die mit steigender Temperatur gemessenen Enddrucke gibt die folgende Aufstellung:

Tabelle 18a
(vgl. Kreise, Kurve *c*, Fig. 15)

t^0	p mm	Einstellzeit in Stdn.	Konstanz in Stdn.	Bemerkung
774	164,0	28	5	
808	343,7	23	1	Temp. erniedrigt
732	130,9	23,5	3	evakuiert, Substanz verrieben
846	922,9	17,0	2	

Eine aus 2 g eines Gemisches von 2 Mol Lithiumcarbonat zu 1 Mol Kieselsäure nach S. 39—40 hergestelltes Lithiumorthosilikat gibt ebenfalls mit Lithiumcarbonat dieselben Enddrucke, jedoch reagiert dieses Gemisch bedeutend langsamer, wie die folgenden Werte zeigen (Tabelle 18b).

Tabelle 18b
(vgl. Kreuze u. Dreiecke, Kurve *c*, Fig. 15)

	t^0	p mm	Einstellzeit in Stdn.	Konstanz in Stdn.	Bemerkung
Vers. 1	752	119,2	9	1	
	777	194,5	24	1	
	870	983,3	72	24	
	823	620,8	120	24	
Vers. 2	662	31,2	5	1	
	710	57,2	19	2	
	784	223,8	52	24	
	830	750,8	56	24	5 Min. abgepumpt
	823	619,2	48	18	

Diese Werte sind durch Kreise, Kreuze, Dreiecke auf der Kurve *c* der Fig. 15 dargestellt. Die Drucke sind also auch hier nach dem Kohlensäureentzug reproduzierbar. Desgleichen sind sie weitgehend, wenn auch scheinbar nicht vollkommen reversibel. Bei Erniedrigung der Temperatur von 808° auf 732° ging der Druck in 22,5 Stunden

bei 3 Stunden Konstanz auf nur 130,9 mm zurück, statt wie es der Kurve *c* der Fig. 15 entsprechen würde, auf etwa 85 mm.

Die Umsetzung erfolgt, da Lithiumcarbonat bei 750° schmilzt, durch Reaktion des festen Orthosilikates mit der Carbonatschmelze. Dabei entsteht eine neue feste Phase. Welche Zusammensetzung das Reaktionsprodukt besitzt, konnte noch nicht entschieden werden. In Frage kommt die Bildung von Li_6SiO_5 oder des von Niggli postulierten Li_8SiO_6. Im Zustandsdiagramm von Kracek ist ein höheres Silikat als Lithiumorthosilikat (Li_4SiO_4) nicht vorhanden. Eine Analyse der Reaktionsprodukte obiger Versuche kann, wie schon eingangs erwähnt worden ist, über die Art des gebildeten Silikates keinen Aufschluß geben.

Das *P-t*-Diagramm des Systems Li_2O–SiO_2–CO_2

Die gemessenen Gleichgewichte werden durch die Kurven *a*, *b*, *c*, *d* der Fig. 15 wiedergegeben. Die bei bestimmten Temperaturen koexistierenden Phasen neben der Gasphase Kohlendioxyd beim Erhitzen eines Gemenges von Li_2CO_3 mit SiO_2 sind die folgenden

Feld *A*	Li_2CO_3,	SiO_2	
„ *B*	Li_2CO_3,	Li_2SiO_3	oder
	SiO_2,	Li_2SiO_3	
„ *C*	Li_2CO_3,	Li_4SiO_4	oder
	Li_2SiO_3,	Li_4SiO_4	
„ *D*	Li_2CO_3,	$Li_{(6)8}SiO_{(5)6}$	
	Li_4SiO_4,	$Li_{(6)8}SiO_{(5)6}$	

Das Feld *D* kann noch durch weitere Gleichgewichtskurven, deren Bestimmung noch aussteht, unterteilt sein.

Die Kurven *b*, *c* *d* sind wahre Gleichgewichtskurven. Auch die Drucke der Kurve *a* sind infolge ihrer Reproduzierbarkeit, trotz ihrer Irreversibilität, wohl dem monovarianten Gleichgewicht zuzuordnen. Über die Vorgänge, die sich in Gemengen von Lithiumcarbonat mit Kieselsäure und Lithiumsilikaten bei bestimmten Temperaturen und CO_2-Drucken abspielen, gibt also diese Figur vollkommen Aufschluß. Sie gestattet, Erklärungen für die bisher von anderer Seite gefundenen Tatsachen zu geben. W. Weyl[1]) erhielt beim Behandeln von Lithiummetasilikat bei 1250° unter 750 Atm. CO_2-Druck nur eine Kohlendioxydaufnahme von etwa 0,2%. Dies ist aus dem Verlauf der Kurve *a* Fig. 15 verständlich, denn für die Reaktion: $Li_2SiO_3 + CO_2 = Li_2CO_3 + SiO_2$

[1]) W. Weyl, Glastechn. Ber. 9 (1931), 650.

ergibt sich für 1250° ein Enddruck (Gleichgewichtsdruck) von 39000 Atm. (Aus der weiter unten ermittelten Wärmetönung berechnet.)

Niggli[1]) hat Schmelzversuche mit Lithiumcarbonat–Kieselsäuregemischen bei 900° unter einem CO_2-Druck von einer Atm. angestellt. Er befindet sich bei seinen Versuchen im Feld *D* und findet dementsprechend einen weiteren Umsatz des Lithiumorthosilikates zu einem kieselsäureärmeren Silikat, dem er die Zusammensetzung Li_8SiO_6 zuschreibt.

Die Bildungswärme der Lithiumsilikate

Bildungswärmen von Lithiumsilikaten sind bisher kalorimetrisch nicht gemessen worden. Sie lassen sich aber aus der Temperaturabhängigkeit der von uns gemessenen Gleichgewichtsdrucke berechnen.

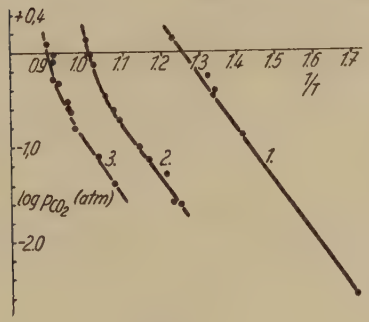


Fig. 16

Trägt man für die drei Kurven *a*, *b*, *c*, Fig. 15, den $\log p_{CO_2}$ in Abhängigkeit von $1/T$ auf, so erhält man die Kurven der Fig. 16. Nur für die Werte der Kurve *a* ergibt sich eine Gerade. Multipliziert man den Tangens ihres Neigungswinkels mit 4,571, so findet sich für die Reaktion,

$$Li_2CO_3 + SiO_2 = Li_2SiO_3 + CO_2 \quad (1)$$

unter der Voraussetzung, daß sie monovariant ist, eine Wärmetönung von — 26,2 kcal.

Auf Grund der Näherungsgleichung nach Nernst:

$$Q = (-\log p_{CO_2} + 1{,}75 \cdot \log T + 3{,}2) \cdot 4{,}571 \cdot T$$

errechnen sich aus fünf beobachteten Drucken Werte für diese Wärmetönung zwischen 28,25—29,9 kcal. Der Mittelwert beträgt 29,2 kcal.

Für die Wärmetönung der Reaktion

$$Li_2SiO_3 + Li_2CO_3 = Li_4SiO_4 + CO_2 \quad (2)$$

errechnen sich aus 12 beobachteten Gleichgewichtsdrucken Werte zwischen 35600 und 37700 cal. Der Mittelwert beträgt 37,05 kcal, mit einer mittleren Abweichung von $\pm$ 0,6 kcal. Aus 12 beobachteten Druckwerten der Reaktion

$$Li_4SiO_4 + Li_2CO_3 = Li_6SiO_5 + CO_2 \quad (3)$$

[1]) P. Niggli, Z. anorg. Chem. **84** (1914), 263.

ergeben sich für die Wärmetönung Werte von 41800—44100 cal, Mittelwert: 43,35 kcal, mittlere Abweichung $\pm$ 0,4 kcal.

Die Bildungswärme von Meta- und Orthosilikat aus den Oxyden ergibt sich unter Verwendung des DE FORCRAND'schen Wertes für die Dissoziationswärme des Lithiumcarbonates,

$$[Li_2CO_3] = [Li_2O] + (CO_2) - 54230 \text{ cal} \qquad (4)$$

durch Subtraktion der Gleichung (4) von (1) und (2) zu

$$[Li_2O] + [SiO_2] = [Li_2SiO_3] + 25{,}0 \text{ kcal}$$
$$2[Li_2O] + [SiO_2] = [Li_4SiO_4] + 42{,}2 \text{ kcal}.$$

Setzt man für die Bildungswärme des Lithiumoxydes 143,0 Cal[1]), für die des Quarzes 207,8 Cal[2]) ein, so erhält man für die Bildungswärme von Meta- und Orthosilikat aus den Elementen die folgenden Werte:

$$2[Li] + [Si] + 1{,}5(O_2) = [Li_2SiO_3] + 375{,}8 \text{ kcal}$$
$$4[Li] + [Si] + 2(O_2) = [Li_4SiO_4] + 536{,}0 \text{ kcal}.$$

Zu erwähnen ist noch, daß die auf Grund des DE FORCRAND'schen Wertes für die Lithiumcarbonatdissoziation aus der Näherungsformel nach NERNST sich errechnenden CO_2-Drucke von der Größenordnung der höchsten experimentell gefundenen sind. Für $T = 1347^0$ berechnet sich ein Kohlensäuredruck von 479 mm, während die Kurve *1*, Fig. 13 220 mm ergibt. Dabei ist noch zu beachten, daß dieser Druck schon für eine geringe Menge Lithiumoxyd im Lithiumcarbonat gilt, und daß gerade die geringen ersten Lithiumoxydmengen den Dissoziationsdruck des Lithiumcarbonates stark herabsetzen.

Die Gleichgewichte im System K_2O–SiO_2–CO_2

Von den vier Kaliummonosilikaten der achtbasischen Kieselsäure H_8SiO_6 ist bisher nach dem Zustandsdiagramm von F. C. KRACEK, W. L. BOWEN und G. W. MOREY[3]) nur das kaliärmste, das Metasilikat, bekannt. Kaliummetasilikat schmilzt kongruent bei 976°. Von Polysilikaten treten im System noch $K_2Si_2O_5$ und $K_2Si_4O_9$ Kalium-Di- und Tetrasilikat auf, die ebenfalls kongruent bei 1036 und 765° schmelzen. Das Disilikat nimmt bei Temperaturen oberhalb 814° geringe Mengen Kaliumoxyd, oberhalb 393° auch geringe Mengen Kieselsäure unter Mischkristallbildung auf und besitzt bei 814° einen enantiotropen Umwandlungspunkt.

---

[1]) W. ROTH u. G. BECKER, Z. phys. Chem. (A) **145** (1929), 401.

[2]) W. ROTH u. G. BECKER, l. c. (A) **159** (1932), 1.

[3]) F. C. KRACEK, W. L. BOWEN u. G. W. MOREY, Journ. of physical. Chem. **33** (1929), 1857.

Die Einwirkung von Quarz auf Kaliumcarbonat

Die Reaktion erfolgt in festem Zustand. Die beiden Ausgangsmaterialien, reinstes kalziniertes Kaliumcarbonat und Bockaer Quarzsand, wurden dementsprechend sehr fein verrieben und gut gemischt. Die Messungen wurden wie beim Lithiumcarbonat durchgeführt. Eine bestimmte Menge (1 g) der drei molaren Mischungen 1:1, 1:2, 2:1 aus Carbonat und Kieselsäure wurden eingewogen, geringe Wasserdampfdrucke bei 200° abgepumpt und nach Einregulieren bestimmter Temperaturen die Druckzeitkurven aufgenommen, die in Fig. 17 wiedergegeben sind.

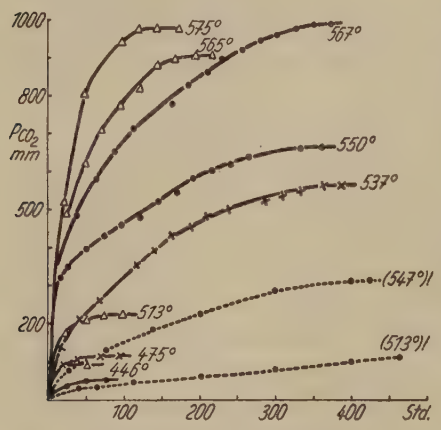


Fig. 17. $[K_2CO_3 + SiO_2]$
• Molverhältnis 1:1; × Molverhältnis 1:2
△ Molverhältnis 2:1

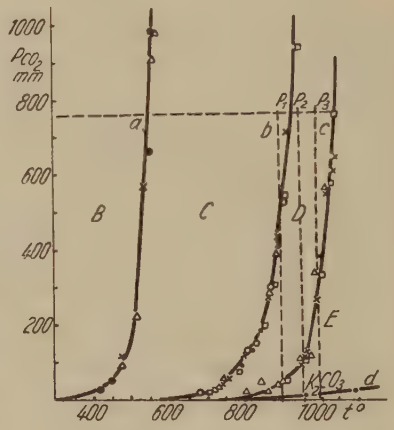


Fig. 18

Molares Mischungsverhältnis 1:1. Die sich bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit von der Zeit einstellenden Drucke geben die Punkte der Fig. 17. Die Einstellung der Enddrucke, deren Abhängigkeit von der Temperatur durch die Kurve *a* der Fig. 18 wiedergegeben wird, beansprucht 100—400 Stunden. Die Druckkonstanz wurde mindestens 25 Stunden überprüft. Die Reihenfolge der Einstellung bei den verschiedenen Temperaturen gibt die folgende Tabelle 19.

Tabelle 19

	t^0	p mm	Einstellzeit in Stdn.
Vers. 1	446	48,7	72
	567	985,5	375
	547	310,0	475
	515	119,0	602
Vers. 2	550	661,5	360

Ebenso wie bei der Einwirkung von Kieselsäure auf Lithiumcarbonat werden beim Übergang von höherer Temperatur zu niederer, also nachdem sich schon eine größere Menge Reaktionsprodukt vorgebildet hat, nach dem Abpumpen des der höheren Temperatur zugehörigen Enddruckes (da die Reaktion vollkommen irreversibel ist) nicht die wahren Enddrucke, die der eingestellten niederen Temperatur entsprechen, erhalten. Das zeigt der Versuch 2 (neue Einwaage, sofortiges Anheizen auf 550°), wonach der 550° entsprechende Enddruck 661,5 mm beträgt, während sich in Versuch 1 beim Übergang von 567 auf 547° nur ein Enddruck von 310,4 mm einstellte.

Diese hemmende Wirkung des Reaktionsproduktes wird durch folgende Überlegung verständlich. Die Umsetzung der beiden Komponenten beruht auf der Diffusion der einen Komponente in die andere. Nimmt man nun an, daß Kieselsäure diffundiert und daß sie nach Bildung des Reaktionsproduktes in größerer Menge beim Diffundieren durch dieses Silikat zu Polysilikat gebunden werden kann, das mit Kaliumcarbonat bei diesen Temperaturen nicht reagiert, so ist die auftretende Hemmung erklärt. Daß für die Kaliumcarbonat–Kieselsäurereaktion diese Erklärung wirklich zutrifft, wird noch später bewiesen werden. Beseitigt kann die Hemmung durch erneutes Verreiben des Substanzgemisches im Achatmörser werden, wie die spätere Darstellung des Kaliummetasilikates zeigt.

Molares Mischungsverhältnis 1 : 2. Die Druckzeitkurven für dieses Mischungsverhältnis für die 2 Temperaturen 475° und 537° geben die Kreuze der Fig. 17. Vor Erhöhung der Temperatur von 475° auf 537° war der Enddruck abgepumpt worden. Die Einstellgeschwindigkeit der Enddrucke entspricht der beim Mischungsverhältnis 1 : 1. Wie die Kreuze auf der Kurve *a* der Fig. 18 zeigen, treten bei dieser Mischung auch dieselben Enddrucke auf. Weitere Bestimmungen erübrigten sich daher. Die Einstellzeit gibt auch noch die folgende Aufstellung.

Tabelle 19a

	t^0	p mm	Einstellzeit in Stdn.
Vers. 3	475	111,4	86
	537	571,2	382

Molares Mischungsverhältnis 2 : 1. Die Dreiecke der Fig. 17 geben die Druck–Zeitkurven, die mit 1 g dieses Gemisches erhalten wurden. Auffallend ist, daß die Geschwindigkeit mit der sich die

Enddrucke einstellen, bei diesem Mischungsverhältnis erheblich größer ist, als bei den beiden anderen. Die Mischungen von Lithiumcarbonat mit Quarz zeigen das entgegengesetzte Verhalten. Die Höhe des Enddruckes entspricht jedoch den der beiden ersten Mischungsverhältnisse, wie die Werte der folgenden Tabelle und ihre Eintragung als Dreiecke in die Kurve *a* der Fig. 18 zeigen.

Tabelle 19b

	t^0	p mm	Einstellzeit in Stdn.	Konstanz in Stdn.
Vers. 4	475	91,8	70	15
	513	220,0	96	36
	565	905,0	212	36
Vers. 5 (2 g)	575	980,0	175	50

Die Enddrucke sind also unabhängig vom Molverhältnis Carbonat zu Kieselsäure, d. h. es bildet sich immer nur ein und dasselbe Silikat, dessen Natur wiederum durch weiteren Kohlensäureabbau des Systems 2 Kaliumcarbonat zu 1 Kieselsäure ermittelt wurde.

Entsprechend wie beim System mit Lithiumcarbonat wurde bei einer Temperatur, bei der der wahre Enddruck der Einwirkung von Quarz auf Kaliumcarbonat mehrere Atmosphären beträgt, solange abgepumpt, bis sich erheblich niedere reproduzierbare Drucke ergeben. In Versuch 4 wurde also, nachdem sich bei 565° der Enddruck von 905 mm eingestellt hatte, abgepumpt und die Temperatur auf etwa 700° erhöht. Nachdem nun ein Druck von wiederum 1 Atm. erreicht war, wurde erneut abgepumpt und das wiederholt, bis nach dem letzten Abpumpen sich ein Druck von 33 mm bei 730° einstellte, der nach kurzem Absaugen reproduzierbar war. Diese beiden Drucke, sowie die sich jetzt bei noch höherer Temperatur einstellenden Drucke, gibt die folgende Aufstellung.

Tabelle 19c

Versuch 4. Fortsetzung

t^0	p mm	Einstellzeit in Stdn.	Konstanz in Stdn.	Bemerkung
730	33,0	24	—	5 Min. abgepumpt
730	35,5	48	24	
890	387,8	40	15	Temp. erniedrigt
830	275,5	160	24	

Die Geschwindigkeit der Einstellung dieser Drucke ist also schon erheblich größer, auch sind sie teilweise reversibel, wie die

Druckerniedrigung nach Erniedrigung der Temperatur von 890° auf 830° zeigt. Der wahre Enddruck für 830° wird trotz 24stündiger Konstanz nicht erreicht, wie spätere Versuche noch zeigen werden. Nach Abpumpen des Kohlensäuredruckes von 275,5 mm wurde auf 980° angeheizt und weiter Kohlensäure abgebaut. Die sich bei diesen hohen Temperaturen in den angegebenen Zeiten einstellenden Drucke sind folgende:

Tabelle 19d

Versuch 4. Fortsetzung

t^0	p mm	Einstellzeit in Stdn.	Bemerkung
[980	588,7]	3	3 Minuten abgepumpt
990	334,7	3	
1019	557,9	21	abgepumpt, Temperatur erniedrigt
975	119,9	28	

Diese letzteren Drucke liegen auf der später festgestellten Kurve *c*, Fig. 18, die die Kohlensäuredrucke der Reaktion

$$K_2CO_3 + K_2SiO_3 = K_4SiO_4 + CO_2$$

wiedergibt, während die zwischen 730 und 890° gemessenen Drucke auf die Kurve *b* fallen, die wie noch weiter unten gezeigt wird, der Reaktion

$$K_2CO_3 + K_2Si_2O_5 = 2K_2SiO_3 + CO_2$$

zugehört.

Die bis zur Erreichung des reproduzierbaren Druckes von 33 mm bei 730° abgepumpte Kohlensäuremenge beträgt, wie die Wägung des vorgelegten Natronkalkrohres ergab, 0,116 g. Das entspricht einer **43,2**%igen Zersetzung des eingewogenen Carbonates. Das beweist, daß die primäre Reaktion bei der Einwirkung von Quarz auf Kaliumcarbonat die Bildung von Metasilikat nach

$$K_2CO_3 + SiO_2 = K_2SiO_3 + CO_2 \qquad (1)$$

ist.

86,4% der Kieselsäure werden so in Metasilikat übergeführt, während die restlichen 13,6% bei der Temperatur, bei der die Hauptzersetzung durchgeführt wurde, also 700°, schon mit Kaliummetasilikat nach

$$K_2SiO_3 + SiO_2 = K_2Si_2O_5 \qquad (2)$$

zu Disilikat reagieren, wie aus dem Auftreten der Drucke, die der Reaktion

$$K_2Si_2O_5 + K_2CO_3 = 2K_2SiO_3 + CO_2 \qquad (3)$$

entsprechen, zu folgern ist.

Die Hemmung, die die Reaktion (1) bei niederen Temperaturen bis 700° nach einigem Umsatz erfährt, ist also mit darauf zurückzuführen, daß die ins Karbonat diffundierende Kieselsäure durch das Reaktionsprodukt (K_2SiO_3) unter Disilikatbildung abgefangen wird, und so zwischen Carbonat und Kieselsäure eine trennende reaktionsunfähige Schicht sich bildet. Eine Lösung von Kieselsäure in Metasilikat liegt nicht vor, da sonst die erhaltenen Drucke nicht genau mit der Reaktionskurve des Disilikates übereinstimmen dürften.

Die sich bei diesen Versuchen bildende Disilikatmenge ist von der Geschwindigkeit der Reaktion (2) abhängig, die bei 700° schon erheblich sein muß, wie die 14%ige Bildung von Kaliumdisilikat beweist. Nimmt man den Kohlensäureabbau bei niederer Temperatur vor, wo die Geschwindigkeit der Reaktion (2) sehr klein ist, so dürfte sich fast gar kein Disilikat bilden, und solche Drucke, die der Umsetzung 3 entsprechen, nicht gefunden werden. Das ist auch in der Tat der Fall. Nachdem in Versuch 5 sich bei 575° ein Druck von 980 mm eingestellt hatte, wurde abgepumpt und nun der weitere Kohlensäureabbau bei Temperaturen zwischen 580—650° durchgeführt in der Art, daß nachdem sich ein Druck von etwa 760 mm eingestellt hatte, dieser abgepumpt und die Temperatur um 5—10° erhöht wurde, weil dadurch ein beschleunigteres Reagieren erreicht werden konnte. So war nach fünfmaligem Abpumpen eine Temperatur von 650° erreicht, bei der sich dann nur noch ein Druck von 5,8 mm nach 24 Stunden einstellte. Eine Temperatursteigerung auf 680° ergab keine weitere Druckzunahme. Die bei dieser sowie bei höherer Temperatur sich einstellenden Enddrucke gibt die folgende Tabelle.

Tabelle 19e

Versuch 5. Fortsetzung (2 g)

t^0	p mm	Einstellzeit in Stdn.	t^0	p mm	Einstellzeit in Stdn.
650	5,8	24	705	18,0	30
680	5,8	30	800	31,7	72

Der letztere Druck bleibt weit hinter denen der Umsetzung von Disilikat mit Carbonat (Kurve *b*, Fig. 18) zurück. Es wurde deshalb evakuiert. Es ergaben sich darauf folgende Druckeinstellungen:

Versuch 5. Fortsetzung

t^0	p mm	Einstellzeit in Stdn.	Konstanz in Stdn.
800	20,1	24	22
840	45,0	3	1,5

Diese Drucke stellen sich also sehr rasch ein, sind teilweise reversibel, aber erst nach nochmaligem Abziehen dieses letzten Druckes von 45 mm werden die folgenden Drucke erhalten, die der Umsetzung

$$K_2SiO_3 + K_2CO_3 = K_4SiO_4 + CO_2$$

entsprechen.

Tabelle 19f

Versuch 5. Fortsetzung (2 g)

t^0	860	900	950	996
p mm	18,0	44,7	105,0	264,0

Diese Drucke sind durch Kreise auf der Kurve *c* der Fig. 18 eingezeichnet.

Daß vor den reproduzierbaren Reaktionsdrucken, die der Orthosilikatbildung entsprechen, sich noch etwas höhere, ebenso schnell sich einstellende Drucke ergeben, scheint dafür zu sprechen, daß hier teilweise ungesättigte Schmelzen mitwirken. Auch bei den Versuchen der Tabelle 20 treten diese etwas höheren Drucke auf. Sie können aber auch durch geringe Mengen (schwer ausschließbarer) freier Kieselsäure oder Disilikat bedingt sein.

Der exakte Beweis, daß die zwischen 700—1000° beobachteten Drucke der Umsetzung von Kaliumcarbonat mit Kaliumdisilikat, bzw. Kaliummetasilikat zugehören, ergibt sich dadurch, daß auch molare Gemische aus reinem Disilikat, sowie Metasilikat mit Kaliumkarbonat dieselben Drucke ergeben.

Die Umsetzung von Kaliumcarbonat mit Kaliummetasilikat

Kaliummetasilikat schmilzt nach Kracek, Morey und Bowen[1]) bei 976° kongruent. Seine Darstellung erfolgte durch Erhitzen eines molaren Gemenges von Kaliumcarbonat und Kieselsäure auf 800° im Platintiegel. Nach 8 Stunden betrug der Kohlensäureverlust 0,867 g bei einer Einwaage von 5 g Substanzgemisch. Wenn alle Kohlensäure ausgetrieben worden wäre, hätte der Gewichtsverlust 1,115 g betragen müssen. Erst nach weiterem fünftägigem Erhitzen (je 8—10 Stunden) bei 800° konnte die zu einem äußerst harten Klumpen zusammengesinterte Masse vollständig kohlensäurefrei erhalten werden. Zum Schlusse wurde die Masse noch bei 1000° geschmolzen. Beim Abkühlen erstarrte sie glasig.

Die Kohlensäureabgabe konnte aber durch folgende Arbeitsweise beschleunigt werden. 4 g Gemisch wurden 8—10 Stunden auf 710° erhitzt, dabei wurden 0,705 g Kohlensäure abgespalten

[1]) F. C. Kracek, N. L. Bowen u. G. W. Morey, l. c.

gegenüber der theoretischen Menge von 0,88 g. Da am nächsten Tage bei achtstündigem Erhitzen bei dieser Temperatur nur 0,008 g Kohlensäure abgegeben wurden, wurde vor dem nächsten achtstündigem Erhitzen die Substanz gut im Achatmörser verrieben, worauf weitere 0,112 g Kohlensäure abgegeben wurden. Nun wurde nochmals verrieben und durch weiteres achtstündiges Erhitzen bei 900° die restliche Kohlensäure vollkommen ausgetrieben. Nach dieser Behandlung lag die Masse, die zunächst stark gesintert war (Auftreten eutektischer Schmelzen) wieder als ein ziemlich lockeres Pulver vor, das dann bei 1000° eingeschmolzen wurde.

Durch Schmelzen eines Gemenges von 1 Mol Kieselsäure und 1 Mol Kaliumcarbonat kann also bei richtiger Vorbehandlung entgegen den Angaben von v. Wittorf sowie Niggli doch ein reines, kohlensäurefreies (sowie demnach wohl auch disilikatfreies) Kaliummetasilikat erhalten werden.

Zur Bestimmung der Reaktionsdrucke der Umsetzung mit Kaliumcarbonat wurde das glasige Metasilikat gut gepulvert und im Verhältnis 1 : 1 mit Kaliumcarbonat vermischt. 1,46 g wurden in ein Kupferröhrchen eingewogen. Da das Gemisch beim Verreiben stark Feuchtigkeit anzieht, so ergeben sich bis 700° erhebliche Feuchtigkeitsdrucke, die abgepumpt wurden. Die ersten reproduzierbaren Drucke traten bei 960° auf. Bis dahin mußten jedoch 3mal Drucke abgezogen werden, die wohl durch geringe Mengen Kieselsäure bzw. Disilikat im Metasilikat bedingt waren. Die sich mit steigender Temperatur einstellenden Drucke gibt die folgende Aufstellung.

Tabelle 20

t^0	p mm	Einstellzeit in Stdn.	Davon Konstanz in Stdn.	Bemerkung
806	251,2	—	—	Druck abgezogen
804	73,5	24	4	
870	78,7	24	20	Druck abgezogen
963	117,7	5	1	Druck abgezogen
960	105,9	18	15	
950	87,8	6	2	
1003	376,0	27	7	
1020	547,0	19	2,5	
1050	638,0	30	24	
960	474,8	30	6	Evakuiert 5 Min.
1048	604,3	3	1	

Diese Drucke sind durch Kreuze in der Kurve *c* der Fig. 18 aufgetragen. Die Drucke sind reproduzierbar, wie das spätere Abpumpen

beweist, und bei den unteren Temperaturen reversibel. Geht man jedoch von höheren Temperaturen, bei denen sich schon ein Kohlensäuredruck von fast 1 Atm. eingestellt hat, auf eine solche, deren Kohlensäuredruck nur etwa 0,1 Atm. entspricht, zurück, so folgt der Druck nicht mehr dem Temperaturrückgang, wie der Übergang von 1050° auf 960° beweist. Das Substanzgemisch reagiert am Ende des Versuches bestimmt in flüssiger Phase, da nach dem Abkühlen ein Glas erhalten wurde.

Die gemessenen Drucke entsprechen höchstwahrscheinlich der Reaktion

$$K_2CO_3 + K_2SiO_3 = K_4SiO_4 + CO_2.$$

Das Kaliumorthosilikat, das bisher noch nicht bekannt ist, kann also auf diese Weise gewonnen werden. Die Versuche, bei 1050 bis 1100° das reine Kaliumorthosilikat durch isothermen Kohlensäureabbau zu gewinnen, konnten jedoch noch nicht durchgeführt werden.

Die Einwirkung von Kaliumdisilikat auf Carbonat

Kaliumdisilikat schmilzt bei 1036°, besitzt bei 590° einen enantiotropen Umwandlungspunkt und kann oberhalb 814° geringe Mengen Kaliumoxyd, oberhalb 993° geringe Mengen Kieselsäure unter Mischkristallbildung aufnehmen.

Zu seiner Darstellung wurden Kaliumcarbonat und Kieselsäure im Molverhältnis 1 : 2 feinst gemischt und im Platintiegel auf 650 bis 700° erhitzt. Nach achtstündigem Erhitzen war ein Kohlensäureverlust von 70% eingetreten. Die Substanz hatte dadurch nichts von ihrer pulverigen Beschaffenheit verloren. Nach einer Erhitzung von weiteren 8 Stunden bei dieser Temperatur war die Kohlensäureabgabe vollkommen und die Substanz zu graupigen Körnern zusammengebacken, die schließlich noch bei 1040° eingeschmolzen wurden. Die Geschwindigkeit, mit der sich bei diesen Temperaturen das Mischungsverhältnis 1 : 2 umsetzt, ist also erheblich größer als beim Gemisch 1 : 1, während bei Temperaturen bis 600° die Umsetzungsgeschwindigkeit ungefähr gleich war, wie aus den Temperaturzeitkurven der Fig. 17 zu entnehmen ist.

Ein Teil des so erhaltenen glasigen Kaliumdisilikates wurde fein gepulvert und mit Kaliumcarbonat im Verhältnis 1 : 1 gemischt. 1,76 g dieses Gemisches wurden in ein Kupferröhrchen eingewogen, und nach Abpumpen der Feuchtigkeitsdrucke bei 200—300° (das Disilikat-Carbonatgemisch zieht während des Verreibens Wasser an) auf höhere Temperatur angeheizt. Es stellten sich dann im Tempe-

raturgebiet zwischen 600—700° geringe, nicht reproduzierbare Drucke ein, die sicherlich durch die geringe Menge Kieselsäure, die das Disilikat zu lösen vermag, hervorgerufen werden. Der erste, größere Druck wurde beim Versuch 1 bei 865° mit 267,3 mm erhalten, der sich als reproduzierbar erwies, wie aus der folgenden Tabelle 21 hervorgeht, die die in mehreren Versuchen beobachteten Drucke in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergibt.

Diese beobachteten Drucke sind als Kreuze, Kreise und Punkte in der Fig. 18 eingetragen und ergeben die Kurve *b*. Die Drucke sind nur sehr langsam bzw. nur teilweise reversibel, auch wenn die Temperatur nur um geringe Beträge erniedrigt wird. Dagegen sind sie gut reproduzierbar, wie der Versuch 3 zeigt, wo nach jedesmaligem Kohlensäureentzug sich immer wieder ein Druck der Kurve *b* einstellte. Erst nach 6maligem Absaugen wurde der richtige Enddruck nicht mehr erreicht, weil jetzt alles Carbonat zersetzt war, wie eine nachträgliche Analyse ergab, bei der keine Kohlensäure nachgewiesen werden konnte.

Da das Eutektikum zwischen Kaliummetasilikat und Disilikat bei 775° schmilzt, findet die Reaktion oberhalb 800° sicher in flüssiger Phase statt.

Tabelle 21

	t^0	p mm	Einstellzeit in Stdn.	Konstanz in Stdn.	Bemerkung
Vers. 1	865	267	48	7	Druck abgezogen
(1 g)	870	284,9	150	24	
	918	704,7	175	24	Druck abgezogen
	740	40,0	20	4	
	756	51,3	26	4	
	800	116,6	96	24	
	895	426,0	72	9	
Vers. 2	813	126,0	19	5	Druck abgezogen
(1,76 g)	830	145,7	18	2	
	875	292,7	15	2	
	910	522,9	24	2	
Vers. 3	790	84,0	44	23	
	820	126,0	48	27	
	894	419,3	48	24	Druck abgezogen
	845	179,8	24	16	„ „
	830	141,6	24	17	„ „
	838	151,9	48	24	„ „
	860	268,2	48	24	„ „
	890	409,0	72	24	„ „
	(857	144,0)	72	24	„ „

Über die Natur des entstehenden Silikates gibt folgender Versuch Aufschluß, bei dem die Reaktionsdrucke eines Gemisches von 1 Mol

Disilikat mit 2 Mol Carbonat gemessen wurden. Hierbei ergaben sich die Reaktionsdrucke der folgenden Aufstellung.

Tabelle 21 a

	t^0	p mm	Einstellzeit in Stdn.	Konstanz in Stdn.	Bemerkung
Vers. 4	681	13,1	24	2	
	706	21,1	3	2	
	716	25,1	2,5	0,5	
	730	34,0	3	0,5	
	785	72,8	15	1	
	850	187,0	3	1	
	874	301,0	3	1	
	949	936,2	16	2	$^1/_2$ Stde. abgepumpt
	910	538,2	72	24	20 Min. abgepumpt
	960	98,0	18	5	Druck abgezogen
	1050	753,8	19	2	„ „
	887	37,8	25	23	
	908	44,3	6	3,5	
	968	103,1	28	4	
	1005	323,2	76	58	
	1035	567,4	21	3	

Die ersten gemessenen Drucke stimmen mit denen der Versuche 1—3 gut überein (vgl. Quadrate der Kurve *b*, Fig. 18). Nach dem $^1/_2$stündigem Abpumpen bei 949° ergaben die Natronkalkröhren eine Gewichtszunahme von 0,096 g, die nur einer 33%igen Zersetzung des Carbonats entsprechen. Der sich hiernach bei 910° einstellende Druck entspricht wieder der Kurve *b* der Fig. 18. Erst als bei dieser Temperatur nochmals 20 Minuten abgepumpt worden war, wobei 0,0555 g Kohlensäure abgegeben wurden, so daß jetzt insgesamt 52% Carbonat (= 1 Mol) zersetzt sind, ergeben sich die niederen Drucke, die sich rasch einstellen und die auch reversibel sind. Diese Drucke entsprechen denen der Kurve *c* der Fig. 18, also der Umsetzung von Kaliummetasilikat zu Kaliumorthosilikat.

Dies ist der eindeutige Beweis dafür, daß bei der Einwirkung von Kaliumdisilikat auf Carbonat Metasilikat entsteht nach der Gleichung

$$K_2Si_2O_5 + K_2CO_3 = 2\,K_2SiO_3 + CO_2.$$

Das P-t-Diagramm des Systems K_2O–SiO_2–CO_2

Dieses Diagramm gibt die Fig. 18. Die in den einzelnen Feldern neben K_2CO_3 stabilen Silikate sind:

Feld C K_2SiO_3, $K_2Si_2O_5$
„ D K_2SiO_3
„ E K_4SiO_4

Es ist möglich, daß das Feld E, das durch die Dissoziationskurve des Kaliumcarbonates begrenzt ist, noch durch weitere Gleichgewichtskurven unterteilt ist. Zu beachten ist, daß die Polysilikate nur durch Einwirkung von überschüssiger Kieselsäure auf das Metasilikat entstehen.

Die unter den einzelnen Kristallarten auftretenden Reaktionen sind also die folgenden:

1. $SiO_2 + K_2CO_3 = K_2SiO_3 + CO_2$ Kurve *a*, Fig. 18
2. $K_2SiO_3 + K_2CO_3 = K_4SiO_4 + CO_2$ Kurve *c*, Fig. 18
3. $K_2SiO_3 + SiO_2 = K_2Si_2O_5$
4. $K_2Si_2O_5 + K_2CO_3 = 2K_2SiO_3 + CO_2$ Kurve *b*, Fig. 18

Die Reaktion 1 ist vollkommen, die Reaktion 4 teilweise irreversibel.

Das Diagramm gestattet nun wieder die wichtigsten Ergebnisse früherer Arbeiten zu diskutieren. W. Weyl[1]) erhielt bei der Einwirkung von Kohlendioxyd unter 750 Atm. Druck auf Kaliummetasilikat bei 1100° einen Kohlensäuregehalt des Bodenkörpers von 7,85%, entsprechend einem Carbonatgehalt von 24,65%. Diese Carbonatbildung kann auf Grund der Lage der Kurve *b* nur durch die Rückreaktion der vorstehenden Gleichung (4) erfolgen, da der Gleichgewichtsdruck für diese Reaktion bei 1100° nur 22,4 Atm. beträgt. (Aus der weiter unten ermittelten Wärmetönung berechnet.) Das Reaktionsprodukt neben Carbonat muß also Disilikat sein, freie Kieselsäure bildet sich nicht, da der Gleichgewichtsdruck der Reaktion 1 bei dieser Temperatur 5200 Atm. beträgt. Außerdem konnte eine Reversibilität für diese Reaktion nicht beobachtet werden, während die Reaktion 4 teilweise reversibel ist. Das erklärt auch die nicht vollständige Umsetzung des Kaliummetasilikates zu Disilikat, da dem vollkommenen Umsatz eine 39,1%ige Bildung von Kaliumcarbonat entsprechen würde. Ferner erhielt W. Weyl bei Einwirkung von Kohlensäure unter 750 Atm. auf Kaliumdisilikat bei 1300° eine Kohlensäureaufnahme von 6%. Dies entspricht einer Carbonatbildung von 18,8%. Da es wohl sicher ist, daß es sich hier um keine Lösung von Kohlensäure in dem Disilikatglas handelt, so ist diese Carbonatbildung nur folgendermaßen verständlich. Da kein Anhalt für eine Reaktion $K_2CO_3 + 2SiO_2 = K_2Si_2O_5 + CO_2$ gefunden wurde, so ist auch die inverse Reaktion wenig wahrscheinlich. Nun besitzt aber Kaliumdisilikat, das bei 1035° schmilzt, ein ziemlich

[1]) W. Weyl, l. c.

flaches Schmelzmaximum, so daß die Annahme wohl zutreffen wird, daß bei 1300° schon eine teilweise Dissoziation der Disilikatschmelze in Kaliummetasilikat und Kieselsäure vorliegt. Die beobachtete Kohlensäureaufnahme ist dann durch Rückbildung des Metasilikates zu Disilikat bedingt, da der Gleichgewichtsdruck dieser Reaktion bei 1300° nur 240 Atm. beträgt.

Zu beachten ist noch, daß hier wohl homogene Schmelzen vorliegen, die Gleichgewichte also bi- bzw. trivariant werden. Die Erfahrung hat nun gezeigt, daß dann die CO_2-Drucke hinter denen des monovarianten Gleichgewichtes zurückbleiben können.

Auch bei niederen Temperaturen können neben gesättigten, eutektischen Schmelzen solche homogenem Schmelzen auftreten, wie die Untersuchungen von Niggli[1]) zeigen. Dann sind die CO_2-Drucke nicht nur durch die Temperatur, sondern auch durch den massenwirkungsgemäßen Umsatz bedingt. Niggli findet, daß im System K_2O–SiO_2–CO_2 bei 898, 956 und 998° unter einem CO_2-Druck von einer Atm. verschiedene Konzentrationen von Kaliumcarbonat, Kaliumdisilikat und Kaliummetasilikat nebeneinander beständig sein können, je nachdem von welchem Anfangsverhältnis von Kieselsäure zum Kaliumcarbonat ausgegangen wird.

Nach unserem Diagramm war zu erwarten, daß bei 956 und 998° bei einer Atmosphäre Kohlensäuredruck (siehe die gestrichelten Senkrechten in Fig. 18) bei richtiger Schmelzung je nach dem vorhandenen Molverhältnis von Kieselsäure zu Kaliumcarbonat entweder nur Kaliummetasilikat mit restlichem Kaliumcarbonat, oder bei überschüssiger Kieselsäure nur Kaliummetasilikat neben Kaliumdisilikat erhalten werden. Anders dagegen bei 898°. Hier kann eine Umsetzung von etwa gebildetem Kaliumdisilikat mit Kaliumcarbonat zu Kaliummetasilikat nicht stattfinden, da der Kohlensäuredruck größer als der Gleichgewichtsdruck dieser Reaktion ist (vgl. Punkt p_1 der Fig. 18). Bei dieser Temperatur können also wohl Kaliumcarbonat, Kaliumdisilikat und Kaliummetasilikat nebeneinander beständig sein, weil neben der Reaktion

$$K_2CO_3 + SiO_2 = K_2SiO_3 + CO_2$$

noch die Reaktion

$$K_2SiO_3 + SiO_2 = K_2Si_2O_5$$

verläuft. Ist dagegen ein Überschuß von Kieselsäure vorhanden, so ist nur Kaliummetasilikat neben Kaliumdisilikat stabil.

---

[1]) P. Niggli, l. c.

Die abweichenden Befunde Niggli's müssen demnach durch den di- bzw. trivarianten Charakter der Gleichgewichte in den homogenen Schmelzen bedingt sein. Vielleicht liegen aber auch teilweise unvollständige Umsetzungsverhältnisse vor.

Es mag noch darauf hingewiesen werden, daß in beiden Systemen, Li_2O sowie K_2O–SiO_2–CO_2 in dem von uns gemessenen Temperaturbereich die Gleichgewichtsdrucke in weiten Grenzen reproduzierbar sind.

Die Wärmetönung der Reaktionen

Bildungswärmen von Kaliumsilikaten sind bisher noch nicht bestimmt worden. Sie lassen sich aber auf Grund der von uns gemessenen Reaktionsdrucke berechnen. Die Reaktionen

1. $K_2CO_3 + SiO_2 = K_2SiO_3 + CO_2$
4. $K_2SiO_3 + SiO_2 = K_2Si_2O_5$ und
2a. $K_2Si_2O_5 + K_2CO_3 = 2K_2SiO_3 + CO_2$ bis etwa 800°

vollziehen sich im festen Zustande. Die Reaktionen

2b. $K_2Si_2O_5 + K_2CO_3 = 2K_2SiO_3 + CO_2$ oberhalb 800° und
3. $K_2SiO_3 + K_2CO_3 = K_4SiO_4 + CO_2$

verlaufen unter Bildung flüssiger Phasen.

Die in der Fig. 19 eingezeichneten Geraden, die durch Auftragen von $\log p_{(Atm.)}$ gegen $1/T$ erhalten werden, entsprechen den Reaktionen 1, 2 und 3. Aus den Temperaturkoeffizienten ergeben sich sonach für diese Reaktionen die Wärmetönungen zu 29900, 41800 und 63000 cal. Unter Verwendung der Näherungsformel nach Nernst

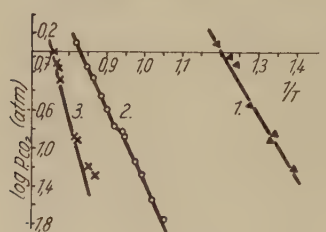


Fig. 19

$$Q = (-\log p_{Atm.} + 1{,}75 \cdot \log T + 3{,}2) \cdot 4{,}571 \cdot T$$

lassen sich für diese 3 Reaktionen aus den gemessenen Drucken folgende Wärmetönungen für 20° berechnen:

Für die Reaktion 1 aus 10 beobachteten Druckwerten Werte[1]) zwischen 30400 und 31850 cal, Mittelwert **31,2$_5$ kcal**, mittlere Abweichung $\pm$ 0,5 kcal.

Für die Reaktion 2 aus 14 Drucken Werte zwischen 44300 und 47500 cal, Mittelwert **46,0 kcal**, mittlere Abweichung $\pm$ 1 kcal, für die Reaktion 2a 45,0$_7$ kcal.

[1]) Unter der Voraussetzung, daß diese Drucke wirklich dem monovarianten Gleichgewicht zugehören.

Für die Reaktion 3 aus 13 Drucken Werte zwischen 52300 und 54100 cal, Mittelwert **52,7$_4$ kcal**, mittlere Abweichung ± 0,8 kcal.

Die Bildungswärme der einzelnen Silikate aus den Oxyden läßt sich nun auf Grund folgender thermochemischen Gleichungen errechnen:

$[K_2CO_3] + [SiO_2]$ α-Quarz	$= [K_2SiO_3] + (CO_2)$	— 31,25 Cal
$[K_2CO_3]$	$= [K_2O] + (CO_2)$	— 94,26 „ [1])
$[K_2O] + [SiO_2]$ α-Quarz	$= [K_2SiO_3]$	+ **63,01 Cal**
$[K_2Si_2O_5] + [K_2CO_3]$	$= 2[K_2SiO_3] + (CO_2)$	— 45,07 Cal
$[K_2CO_3]$	$= [K_2O] + (CO_2)$	— 94,26 „
$2[K_2O] + 2[SiO_2]$ α-Quarz	$= 2[K_2SiO_3]$	+ 126,02 „
$2[K_2O] + 2[SiO_2]$ α-Quarz	$= [K_2Si_2O_5]$	+ **76,83 Cal**

Die Bildungswärme des Disilikates aus Metasilikat und Kieselsäure ergibt sich demnach zu

$$[K_2SiO_3] + [SiO_2]_{\alpha\ \text{Quarz}} = [K_2Si_2O_5] + 13{,}82\ \text{Cal}.$$

Aus dem Meta-Orthosilikatgleichgewicht berechnet sich die Bildungswärme für das Orthosilikat$_{fl.}$ aus den festen Oxyden unter Berücksichtigung der Schmelzwärme des Kaliumcarbonats (12,1 Cal) und des Kaliummetasilikates (4,63 Cal, extrapolierter Wert) zu:

$K_2SiO_3 + K_2CO_3$	$= K_4SiO_4 + (CO_2)$	— 52,74 Cal
K_2CO_3	$= [K_2O] + (CO_2)$	— 82,16 Cal
$[K_2O] + [SiO_2]_{\alpha\ \text{Quarz}}$	$= K_2SiO_3$	+ 58,38 Cal
$2[K_2O] + [SiO_2]_{\alpha\ \text{Quarz}}$	$= K_4SiO_4$	+ **87,80 Cal**

Unter Berücksichtigung der Werte 86,2 und 207,8 Cal[2]) für die Bildungswärmen des Kaliumoxydes und des α-Quarzes ergeben sich folgende Bildungswärmen der Silikate aus den Elementen:

$$2K + Si + 1{,}5\ O_2 = K_2SiO_3 + 357{,}0\ \text{Cal}$$
$$2K + 2Si + 2{,}5\ O_2 = K_2Si_2O_5 + 580{,}6\ \text{„}$$
$$4K + Si + 2\ O_2 = K_4SiO_4 + 468{,}0\ \text{„}$$

Die Gleichgewichte im System Na_2O–SiO_2–CO_2

In dem Zustandsdiagramm von Morey und Bowen[3]) finden sich die beiden bei 1088 und 875° kongruent schmelzenden Verbindungen Natriummetasilikat und Natriumdisilikat. Das von D'Ans und Löffler[4]) aufgestellte Zustandsdiagramm weist noch zwei weitere kongruent schmelzende Kristallarten auf, das schon aus den Arbeiten

[1]) M. de Forcrand, Compt. rend. **146** (1908), 512.

[2]) W. Roth u. G. Becker, l. c.

[3]) G. W. Morey u. M. L. Bowen, Journ. of physical. Chem. **28** (1928), 1167.

[4]) J. d'Ans u. J. Löffler, Z. anorg. u. allg. Chem. **191** (1930), 11.

von MALLARD[1]), v. WITTORF[2]) und NIGGLI[3]) bekannte Orthosilikat Na_4SiO_4, Schmelzp. 1083° und das neu gefundene Pyrosilikat $Na_6Si_2O_7$, Schmelzp. 1122°. Nach F. C. KRACEK[4]) soll sich jedoch das Orthosilikat bei 1120° ± 5° (in Mischungen mit weniger als 40,7% Kieselsäure) unterhalb seines Schmelzpunktes zersetzen. Sie beobachteten ferner einen Umwandlungspunkt des Disilikates bei 678°, sowie seine Fähigkeit, bei Temperaturen über 706° einen Überschuß von Natriumoxyd, oberhalb 780° einen solchen von Kieselsäure in fester Lösung aufzunehmen. Ein glasiges Trisilikat $Na_2Si_3O_7$ wurde noch von K. SCHWARZ und E. MENNER[5]) durch Zusammenschmelzen von 1 Mol Natriumcarbonat mit 3 Molen Kieselsäure bei 1150° erhalten. Durch 100-stündiges Erhitzen auf 700° tritt Entglasung ein. Durch Zersetzung mit Schwefelsäure entsteht ein Kieselsäurehydrat mit dem ungefähren Wassergehalt einer Trikieselsäure.

Die Einwirkung von Quarz auf Soda

Auch hier findet wie beim Kaliumcarbonat und Lithiumcarbonat mit Quarz die Reaktion in festem Zustande statt. Es wurde zunächst genau so vorgegangen, wie bei diesen beiden Systemen, d. h. 1 g des feinst gepulverten Gemisches aus reinem Quarzsand und reiner calcinierter Soda wurde in Metallröhrchen eingewogen, bei etwa 200° der Anfangsdruck abgepumpt und dann die bei verschiedenen Temperaturen sich mit der Zeit einstellenden Drucke gemessen. Nach jeder Endeinstellung wurde abgepumpt und eine neue Einstellung vorgenommen. Bei dem molaren Mischungsverhältnis 1 : 1 ergaben sich dabei folgende Werte. (Vgl. auch die Kreuze der Kurve *a*, Fig. 21).

Tabelle 22

	t^0	p mm	Einstellzeit in Stdn.	Bemerkung
Vers. 1	320	16,7	100	10 Min. abgepumpt
	525	248,5	220	10 „ „
	555	(257,9)	220	10 „ „ Substanz verrieben
	425	27,0	264	10 Min. abgepumpt
	618	312,2	618	10 „ „
	681	577,4	720	

[1]) E. MALLARD, Ann. chim. phys. (4) **28** (1873), 105.
[2]) M. v. WITTORF, l. c.
[3]) P. NIGGLI, l. c.
[4]) F. C. KRACEK, Journ. of physical. Chem. **34** (1930), 1583.
[5]) K. SCHWARZ u. E. MENNER, Ber. **57** (1924), (II) 1478.

Die Druck–Zeitkurve für 525 und 555° gibt die Fig. 20. Die Konstanz der Einstellung wurde 15—48 Std. überwacht. Bei 555° hatte sich der richtige Enddruck noch nicht eingestellt. Auffallend ist, wie langsam der Umsatz erfolgt, und wie stark die Hemmung durch das Reaktionsprodukt schon bei geringer Menge desselben auftritt, so daß bei den höheren Temperaturen die wahren Enddrucke nicht erreicht werden. (Vgl. auch Kurve *a*, Fig. 21.) Durch erneutes Verreiben des Substanzgemisches konnte diese Hemmung nicht beseitigt werden. Beim folgenden Versuch wurde deshalb nach Erreichung des der Temperatur entsprechenden Enddruckes nicht mehr abgepumpt, sondern die entwickelte Kohlensäure nur eben abgezogen, bzw. bei höheren Druckeinstellungen die vorher entwickelte Kohlensäuremenge überhaupt nicht mehr entfernt. Dadurch konnten die folgenden Drucke erhalten werden.

Tabelle 22a

t^0	Druck nach 24 Stdn.	Enddruck p mm	Einstellzeit in Stdn.	Bemerkung
437	—	47,4	96	Druck abgezogen
485	80,3	103,7	120	„ „
485	17,1	—	—	Nur Temperatur erhöht
530	—	285,1	415	
590	—	675,0	606	

Diese Werte geben die Kreise der Kurve *a*, Fig. 21, die Zeitabhängigkeit der Druckeinstellung bei 485° und 530° die Kurven 4

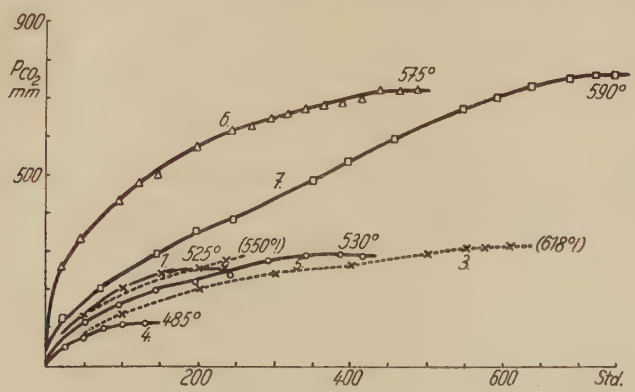


Fig. 20. [$Na_4CO_3 + SiO_2$]
○ × Molverhältnis 1:1; △ Molverhältnis 1:2; □ Molverhältnis 2:1

und 5 der Fig. 20. Die starke Hemmung geringer Mengen Reaktionsprodukt auf die Einstellgeschwindigkeit läßt die doppelte Einstellung bei 485° gut erkennen (vgl. Tabelle 22a).

Auch die an Gemischen von anderen molaren Verhältnissen von Natriumcarbonat zu Kieselsäure gemessenen Enddrucke erreichen dieselbe Höhe, wie die folgende Aufstellung gibt.

Tabelle 22b

	Molares Verhältnis	t^0	p mm	Einstellzeit in Stdn.
Vers. 3	1 : 2	575	722,6	485
Vers. 4	2 : 1	590	763,7	745

Die beiden Enddrucke sind durch ein Dreieck und ein ausgefülltes Quadrat auf der Kurve *a* der Fig. 21 kenntlich gemacht. Die Zeitabhängigkeit geben die Kurven 6 und 7 der Fig. 20. Man sieht, daß die Umsetzungsgeschwindigkeit der verschiedenen molaren Gemische stark differiert. Am geringsten ist sie beim Verhältnis 2 : 1, größer beim Verhältnis 1 : 1, am größten bei 1 : 2.

Dieses Verhalten ähnelt dem bei der Einwirkung von Kieselsäure auf Lithiumcarbonat beobachteten und gibt auch die Erklärung für die Angaben von Turner[1]), der bei der Einwirkung von Kieselsäure auf Natriumcarbonat eine Abhängigkeit der Drucke vom Mischungsverhältnis fand.

Turner sieht seine Drucke als Enddrucke an, obgleich er deren Einstellung nur 3—24 Stunden verfolgt hatte. Wenn man diese Zeiten mit den wirklich für die Endeinstellung von uns benötigten Zeiten vergleicht, so ist es ersichtlich, daß bei den Turner'schen Werten eine Einstellung nicht vorliegen kann, und daß die von ihm gemessenen Drucke zufällige Werte sind, die sich je nach der Reaktionsgeschwindigkeit der Gemische in den angegebenen Zeiten ergeben.

Die wahren Enddrucke sind also vom Mischungsverhältnis unabhängig. Um nun die Natur des primär sich bildenden Silikates aufzuklären, sollten, wie es schon beim Kaliumcarbonat–Kieselsäure und Lithiumcarbonat–Kieselsäure-System mit Erfolg durchgeführt worden war, 1,36 g des Gemisches 2:1 isotherm abgebaut werden. Dabei wurde jedoch folgendes beobachtet:

Die sich zunächst einstellenden Drucke sind:

Tabelle 22c

(vgl. die Quadrate, Kurve *a*, Fig. 21)

t^0	p mm	Einstellzeit in Stdn.	Konstanz in Stdn.	Bemerkung
551	415,5	548	24	Temperatur erhöht ohne abzupumpen
601	810,7	572	24	Druck abgezogen

[1]) E. W. S. Turner, Glastechn. Ber. 9 (1931), 222.

Nach dem Evakuieren stellten sich innerhalb 6 Stunden nur geringe Drucke bei 606° (4 mm) ein. Die Temperatur wurde darum erhöht. Es ergaben sich die folgenden Drucke:

t^0	p mm	Einstellzeit in Stdn.	Konstanz in Stdn.	Bemerkung
636	123,8	120	24	Temperatur erhöht
740	322,0	144	24	Temperatur erhöht
820	657,5	120	24	Evakuiert und Temperatur erhöht
855	667,1	144	—	Druck noch nicht endgültig eingestellt, trotzdem evakuiert

Die sich bei 636 und 740° einstellenden Drucke entsprechen, wie noch zu zeigen ist, der Einwirkung von Natriumdisilikat auf Natriumcarbonat. Der Druck bei 820° erreicht aber mit 657,5 mm nicht mehr die dieser Reaktion zugehörige Endeinstellung, er liegt aber, ebenso wie der folgende bei 855° beobachtete Druck noch höher, als die Drucke der Kurve *c* der Fig. 21, die die Enddrucke der Reaktion $Na_2Si_3O_7 + 2Na_2CO_3$ wiedergibt.

Eine weitere Einstellung bei dieser Temperatur (~ 870°) ergab nach 504 Std. einen Druck von 945 mm, der jedoch auch keine Endeinstellung war. Nach nochmaligem Evakuieren reagierte die Substanz so langsam, daß in etwa 1100 Std. nur ein Druck von 375 mm erreicht wurde, der nur noch geringfügig zunahm. Dieser Druck entspricht etwa der Umsetzung des Trisilikates.

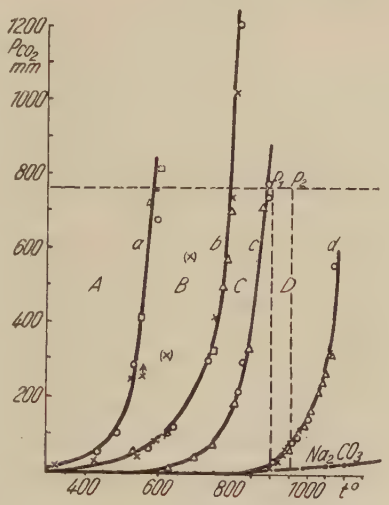


Fig. 21

Es ergibt sich also, daß sich, gleichgültig welches Mischungsverhältnis von Natriumcarbonat und Kieselsäure vorliegt, ebenso wie beim System K_2CO_3–SiO_2 und Li_2CO_3–SiO_2 zuerst stets die Drucke der Kurve *a*, Fig. 21 einstellen. Bei weiterem Kohlensäureentzug werden dann beim Molverhältnis 2 : 1 die Drucke der Di- bzw. die der Trisilikatkurve erhalten. Das Verfahren des Kohlensäureabbaues läßt also hier eine Aufklärung, ob sich primär Meta- oder Disilikat bildet, nicht zu. In Analogie zum Verhalten der beiden ersten Systeme wird man die Metasilikatbildung annehmen. Daß dies auch wirklich

zutrifft, ist auch nach der aus den Reaktionsdrucken des primären Vorganges sich errechnenden Wärmetönung anzunehmen (vgl. weiter unten).

Die Disilikatbildung nach $Na_2SiO_3 + SiO_2 = Na_2Si_2O_5$ erfolgt also durch Diffusion der Kieselsäure in das Metasilikat unter gleichzeitigem Einbau in dessen Kristallgefüge. Die Geschwindigkeit dieses letzteren Vorganges ist gegenüber der Metasilikatbildung groß, zum mindesten gleichwertig. Demzufolge ist auch die Hemmung, die die primäre Reaktion nach Bildung einiger Mengen Reaktionsprodukt im Na_2CO_3–SiO_2-System erleidet, besonders groß, so daß, um die Enddrucke von etwa 1 Atm. zu erhalten, die bei niederer Temperatur entbundenen Kohlensäuremengen nicht entfernt werden dürfen.

Bei der Einwirkung von Kieselsäure auf Natriumcarbonat verlaufen also im Temperaturbereich bis etwa 600° nebeneinander folgende Reaktionen

1. $Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2$
2. $Na_2SiO_3 + SiO_2 \rightarrow Na_2Si_2O_5$
3. $Na_2Si_2O_5 + SiO_2 \rightarrow Na_2Si_3O_7$

Oberhalb 600° wird dann auch die Einwirkung des Natriumcarbonates auf die beiden letzteren Reaktionsprodukte merklich.

Die Einwirkung von Natriummetasilikat auf Natriumcarbonat

Zur Darstellung des Natriummetasilikates, das bei 1088° kongruent schmilzt, wurde reine Soda und reiner Quarzsand im Verhältnis 1 : 1 im Platintiegel auf 900° erhitzt. Nach etwa 8—10 Stdn. hat das Carbonat seine theoretische Menge Kohlensäure abgegeben. Es wurde dann die Temperatur bis 1150° gesteigert[1]) und das Natriummetasilikat nach dem Abkühlen kristallin erhalten.

Zur Messung der Umsetzung mit Natriumcarbonat wurden beide Stoffe im Verhältnis 1 : 1 feinst gepulvert und in ein Kupferröhrchen eingefüllt. Die sich ergebenden Drucke gibt die folgende Aufstellung.

Die Drucke sind in Kurve *d* der Fig. 21 als Kreuze aufgetragen. Sie entsprechen dem Meta-Ortho-Silikatgleichgewicht:

$$Na_2SiO_3 + Na_2CO_3 \rightleftarrows Na_4SiO_4 + CO_2,$$

das sich wie in den beiden ersten Systemen schnell und reversibel einstellt. Die Anfangsdrucke bei 878 und 938° rühren von Spuren

[1]) R. Schwarz u. E. Menner, l. c.

freier Kieselsäure oder Disilikat her. Nach dem Abkühlen war das Reaktionsprodukt glasig erstarrt. Die Reaktion erfolgt also zum Schluß in flüssiger Phase. Die zwischen Ortho- und Metasilikat auftretenden Eutektika schmelzen bei 960 und 1015°.[1])

Tabelle 23

(vgl. Kreuze, Kurve *d*, Fig. 21)

t^0	p mm	Einstellzeit in Stdn.	Konstanz in Stdn.	Bemerkung
878	18,1	5,5	3	Druck abgezogen
938	89,1	22,5	20	„ „
936	44,0	1,5	1	
918	21,0	2,0	0,5	
940	64,0	6,5	3,0	
980	115,0	2,5	0,5	
1032	215,0	16,0	—	
951	80,1	6,0	1,0	
1060	320,0	3,5	1,0	

Die Einwirkung von Natriumdisilikat auf Natriumcarbonat

Durch 8—10stündiges Erhitzen eines Gemisches von 2 Mol Kieselsäure mit 1 Mol Natriumcarbonat bei 750—800° wird die gesamte Kohlensäure ausgetrieben. Es wurde dann nach den Angaben von R. Schwarz und E. Menner bei 1150° eingeschmolzen und so nach dem Abkühlen das Disilikat als Glas erhalten. Diese Arbeitsweise ist aber nicht zweckmäßig, denn das Disilikat, das bei 874° schmilzt, besitzt ein sehr flaches Schmelzmaximum, so daß beim Erhitzen auf 1150° es sicher in der Schmelze dissoziiert und beim Abkühlen die Gefahr einer nicht restlosen Rückbildung vorliegt. Dafür spricht auch, daß bei 580—590° bei den folgenden Druckmessungen zuerst ein Druck beobachtet wurde, der auf das Vorhandensein geringer Mengen freier Kieselsäure hindeutet. Es wäre also besser gewesen, das Disilikat nur bei etwa 900° einzuschmelzen.

Das feinst verriebene Disilikat gibt nun mit Soda im Molverhältnis 1 : 1 gemischt nach dem Abpumpen der geringen Feuchtigkeitsdrucke bei 200—300° die folgenden Drucke (vgl. Tabelle 24, S. 64).

Die Drucke sind also gut reproduzierbar. Die Einstellungsgeschwindigkeit ist etwas größer als bei der Umsetzung von Carbonat mit Quarz. Ferner sind die Drucke, wie die Temperaturerniedrigung von 730 auf 640° beweist, teilweise reversibel.

---

[1]) J. d'Ans u. J. Löffler, l. c.

Tabelle 24

(vgl. Kreise und Kreuze, Kurve *b*, Fig. 21)

	t^0	p mm	Einstellzeit in Stdn.	Konstanz in Stdn.	Bemerkung
Vers. 1	580	194,7	73	24	5 Min. abgepumpt
	580	63,0	72	24	Druck abgezogen
	730	297,0	192	24	Temperatur erniedrigt
	640	204,1	216	24	Druck nur teilweise reversibel, abgezogen
	812	1204,0	240	24	
Vers. 2	590	240,0	48		5 Min. abgepumpt
	590	85,3	72	24	Druck abgezogen
	572	58,0	96	24	„ „
	540	40,1	72	24	
	620	104,2	120	24	
	750	414,0	288	24	
	804	1014,8	144	24	Druck abgezogen
	790	734,0	208	24	

Inwieweit die Umsetzung unter Bildung flüssiger Phasen erfolgt, konnte nicht festgestellt werden. Die Soda schmilzt bei 854°. Das Eutektikum zwischen Natriummetasilikat und Natriumdisilikat schmilzt bei 840°. Ob diese Temperatur noch durch Sodazusatz erniedrigt wird, ist nicht bekannt.

Um nun Aufschluß darüber zu erhalten, zu welchem Silikat die Einwirkung der Soda auf Disilikat führt, wurden die mit fortschreitendem Kohlensäureentzug beim Gemisch 1 Mol Disilikat zu 2 Molen Carbonat sich einstellenden Drucke gemessen.

Tabelle 24a

(vgl. Dreiecke, Kurve *b*, Fig. 21)

	t^0	p mm	Einstellzeit in Stdn.	Konstanz in Stdn.	Bemerkung
Vers. 3	530	180,0	48	24	5 Min. abgepumpt
	532	46,0	48	24	
	625	108,0	72	24	Druck abgezogen
	770	495,6	120	24	„ „
	780	567,0	120	24	„ „
	785	697,6	168	24	„ „

Bei 785° wurde das Abpumpen solange wiederholt, bis sich bei dieser Temperatur innerhalb 24 Stunden kein Druck mehr einstellte. Dann wurde die Temperatur erhöht und die sich weiter einstellenden Drucke gemessen.

Tabelle 24a (Fortsetzung)
(vgl. die Dreiecke, Kurve *d*, Fig. 21)

t^0	p mm	Einstellzeit in Stdn.	Konstanz in Stdn.	Bemerkung
1012	163,6	5	3	
992	121,6	1,5	0,5	
1028	218,6	1,0	0,5	
1065	315,9	2,0	0,5	
974	183,6	15,0	13,0	Nicht vollständig reversibel. Druck abgezogen
950	56,7	1,5	0,5	
1050	264,6	5,0	2,0	
1042	247,6	1,5	0,5	

Die vor dem Abpumpen bei 785° gemessenen Drucke stimmen wieder mit denen der Versuche 1 und 2 überein. Nach dem Abpumpen wurden Drucke erhalten, die der Umsetzungskurve $Na_2SiO_3 + Na_2CO_3 = Na_4SiO_4 + CO_2$ entsprechen, d. h. also, daß sich bei der Einwirkung von Natriumcarbonat auf Disilikat Metasilikat bildet, nach:

$$Na_2CO_3 + Na_2Si_2O_5 = 2\,Na_2SiO_3 + CO_2\,.$$

Es mag noch erwähnt werden, daß in diesem Falle die Drucke der Meta-Ortho-Silikatkurve wohl wieder gut reproduzierbar sind und sich rasch einstellen, daß jedoch die inverse Reaktion nicht so schnell zu verlaufen scheint und dadurch bei größeren Temperaturerniedrigungen eine vollständige Reversibilität nicht mehr eintritt.

Die Einwirkung von Natriumtrisilikat auf Soda

In den Schmelzdiagrammen von D'Ans und Löffler sowie von Kracek sind keine Angaben über diese Verbindung vorhanden, doch haben Schwarz und Menner durch Zusammenschmelzen von 1 Mol Carbonat mit 3 Molen Kieselsäure bei 1150° eine derartige Verbindung erhalten. Es wurde daher entsprechend ihren Angaben ein Gemisch von 1 Mol Soda mit 3 Molen Kieselsäure bei 800° 8 bis 10 Stunden gesintert, wobei sämtliche Kohlensäure entbunden wird. Danach wurde das Gemisch bei 1150° geschmolzen und ein klares Glas erhalten. Dieses wurde im Verhältnis 1 : 1 mit Soda verrieben und in ein Kupferröhrchen eingefüllt. Evakuiert wurde zwischen 200—300° und dann nochmals bei 650°. Es stellen sich sodann folgende Drucke ein (vgl. Tabelle 25, S. 66).

Die Drucke sind nicht oder doch nur in geringem Maße reversibel. Eine Erniedrigung der Temperatur von 880° auf 790° gab innerhalb 24 Stunden nur einen Druckrückgang von 50 mm.

Tabelle 25
(vgl. die Dreiecke, Kurve *c*, Fig. 21)

t^0	p mm	Einstellzeit in Stdn.	Konstanz in Stdn.	Bemerkung
626	15,3	48	24	
692	41,1	72	24	
744	73,5	72	24	
805	191,9	48	24	
840	329,9	56	20	
880	715,4	48	6	

Die Einwirkung der Soda auf das Trisilikat kann über folgende Stufen verlaufen:

$$Na_2Si_3O_7 + Na_2CO_3 = Na_4Si_3O_8 + CO_2$$
$$Na_4Si_3O_8 + Na_2CO_3 = Na_6Si_3O_9\ (3\,Na_2SiO_3) + CO_2\,,$$

d. h. es besteht die Möglichkeit, daß sich nicht sofort das Metasilikat, sondern daß sich das Silikat $Na_4Si_3O_8$ bildet. Leider ist nun bei dem folgenden Versuch verabsäumt worden, die abgepumpten CO_2-Mengen durch Natronkalk zu binden, so daß diese Frage: ob vor der Metasilikatbildung noch eine Bildung von $Na_4Si_3O_8$ eintritt, nicht entschieden werden konnte.

Dieser Versuch zeigt daher nur, daß ein Gemisch von 1 Mol $Na_2Si_3O_7$ mit 3 Molen Soda beim Kohlensäureabbau bei etwa **900°** reines Metasilikat bildet, das dann mit der überschüssigen Soda zu Orthosilikat reagiert. Den Gang des Versuches zeigt die folgende Tabelle.

Tabelle 25a
(vgl. Kreise, Kurven *c* u. *d*, Fig. 21)

t^0	*p* mm	Einstellzeit in Stdn.	Konstanz in Stdn.	Bemerkung
812	218,2	196	24	Druck abgezogen
830	293,7	264	24	
888	734,8	120	24	Druck abgezogen
896	779,0	281	24	„ „
	Evakuiert, bis sich nur geringe Drucke einstellen			
910	33,0	24	20	Druck abgezogen
970	90,8	24	22	
960	78,5	24	20	
1000	139,4	18	14	
1040	237,0	16	12	Druck abgezogen
1075	562,7	10	2	

Nachdem bei 300° ein geringer Anfangsdruck abgepumpt worden war, stellten sich noch bei 490 und 750° Drucke von 129 und 199,9 mm ein, die abgezogen wurden.

Diese Drucke rühren von geringen Mengen freier Kieselsäure her, die ja noch nach der Darstellung im Trisilikat enthalten sein kann.

Die Drucke der Tabelle 25a entsprechen den Kurven *c* und *d* der Fig. 21. Die Reaktionsdrucke des Trisilikates mit Soda sind also gut reproduzierbar. Die Reaktionsgeschwindigkeit des Gemisches 1 Mol Trisilikat zu 3 Molen Soda ist erheblich geringer als die des Gemisches 1 : 1, das etwa 3- bis 4mal so schnell reagiert.

Das Druck-Temperatur-Diagramm des Systems Na_2O–SiO_2–CO_2

Das Diagramm gibt die Fig. 21. Es umfaßt die folgenden 5 Zustandsfelder. Beim Erhitzen eines Gemenges von Natriumcarbonat und Kieselsäure sind also in den einzelnen Zustandsfeldern folgende Phasen nebeneinander vorhanden.

Zustandsfeld	Koexistierende Phasen
A	Na_2CO_3, SiO_2
B	Na_2SiO_3, SiO_2, $Na_2Si_2O_5$ oder Na_2SiO_3, Na_2CO_3, $Na_2Si_2O_5$
C	Na_2SiO_3, SiO_2, $Na_2Si_3O_7$ oder Na_2SiO_3, Na_2CO_3, $Na_2Si_3O_7$
D	Na_2SiO_3, SiO_2, $Na_2Si_2O_5$, $Na_2Si_3O_7$ oder Na_2SiO_3, Na_2CO_3,
E	Na_4SiO_4, Na_2CO_3.

Das Erhitzungsverhalten der Carbonat-Kieselsäure-Gemenge wird also durch das Diagramm beschrieben. Niggli[1]) hat nun solche Gemenge bei 1 Atm. Kohlensäuredruck und 898 und 956° geschmolzen. Er findet wieder, daß die Schmelzen nicht kohlensäurefrei zu erhalten sind, d. h. daß Natriumcarbonat, Natriummeta- und Orthosilikat nebeneinander unter diesen Bedingungen beständig sind. Zu ähnlichen Ergebnissen waren schon vor Niggli Mallard und v. Wittorf gelangt. Niggli befindet sich bei bei seinen Versuchen im Feld *D*. Der Umsatz unter 1 Atm. Kohlensäuredruck dürfte also bei überschüssigem Natriumcarbonat nur zum Natriummetasilikat führen. Da nun Niggli in flüssiger Phase doch eine Orthosilikatbildung findet, so müßte das Meta-Orthosilikat-Gleichgewicht vom Natriumcarbonatüberschuß abhängig sein, d. h. es müssen sich ungesättigte Lösungen von Natriummetasilikat im Natriumkarbonat bilden, deren Reaktionsdrucke mit zunehmender Natriummetasilikatmenge abnehmen, bis bei Eintritt der Sättigung die Drucke der Kurve *d* erhalten werden. Auch die Bildung einer Doppelverbindung $Na_2SiO_3 \cdot Na_2CO_3$ könnte zur Erklärung herangezogen werden. Führt man die Schmelzen jedoch

[1]) P. Niggli, l. c.

bei hohen Kohlensäuredrucken aus, so konnte von Weyl[1]) eine solche Verbindung nicht gefunden werden.

Ob eine solche Änderung des Meta-Orthosilikat-Gleichgewichtes bei überschüssigem Carbonat eintritt, geht aus unseren Versuchen noch nicht hervor. Die Reaktionsdrucke eines Gemisches von 1 Mol Metasilikat und 2 Molen Carbonat sind noch nicht bestimmt worden.

Weyl beschäftigte sich mit den inversen Reaktionen, mit der Aufnahme von Kohlendioxyd durch Meta- und durch Disilikat. Bei 1100° nimmt die von geschmolzenem Na_2SiO_3 mit steigendem Druck aufgenommene CO_2-Menge von 1,0% bei 20 Atm. auf 8,0% bei 1250 Atm. zu, entsprechend einer Carbonatbildung von 2,3 und 19,3%. Mit steigender Temperatur nehmen die gebildeten Natriumcarbonatmengen ab, bis auf 13,5% bei 1400° unter 750 Atm. Kohlensäure. Die Mengen sind reproduzierbar und unabhängig von der Einwirkungszeit. Diese Kohlensäureaufnahme wird von Weyl der Reaktion

$$CO_2 + Na_2SiO_3 = Na_2Si_2O_5 + Na_2CO_3$$

zugeschrieben. Diese Reaktion verlangt bei vollständigem Umsatz eine Konzentration von 36,8% Natriumcarbonat. Da die Temperatur 1100° beträgt, so sind alle Komponenten flüssig, das System also homogen. Es liegt demnach kein monovariantes Gleichgewicht vor, es sei denn, daß Entmischungserscheinungen auftreten. Der Gleichgewichtsdruck dieser Reaktion bei 1100° beträgt unter Zugrundelegung des von uns aus unseren Druckmessungen gewonnenen Mittelwertes für die Wärmetönung 123 Atm., beachtet man aber, daß die gewonnenen Wärmetönungen temperaturabhängig sind, so ergibt sich ein Gleichgewichtsdruck von etwa 3 Atm. (vgl. unten), d. h., daß die CO_2-Aufnahme wirklich durch die von Weyl gegebene Reaktion erfolgt.

Weyl findet ferner, daß Natriumdisilikat bei 1150° bis 2,5% Kohlensäure bei 800 Atm. Druck aufnimmt. Da nach unseren Untersuchungen ein Gleichgewicht:

$$Na_2CO_3 + 2\,SiO_2 = Na_2Si_2O_5 + CO_2$$

unwahrscheinlich ist, so wird die Kohlensäureaufnahme auch nicht, wie Weyl annimmt, durch die inverse Reaktion bedingt sein. Vielmehr wird das bei 874° schmelzende Disilikat, infolge eines sehr flachen Schmelzmaximums, bei 1150° in der Schmelze ziemlich weit-

[1]) W. Weyl, Glastechn. Ber. 9 (1931), 645.

gehend dissoziiert sein. Die Carbonatbildung wird also auch auf die Reaktion

$$2\,Na_2SiO_3 + CO_2 = Na_2Si_2O_5 + Na_2CO_3$$

zurückzuführen sein.

Die Bildungswärmen der Natriumsilikate

C. Matignon[1]) gibt für die Bildungswärme des Natriummetasilikates aus den Elementen den Wert von 331,4 Cal, unter Benutzung des älteren Wertes von 191 Cal für die Bildungswärme des Quarzes. Ersetzt man diesen Wert durch den neueren von W. Roth[2]) (207,8), so gilt:

$$2[Na] + [Si] + 3/2\,(O_2) = [Na_2SiO_3] + 348{,}2\ \text{Cal.}$$

Die Wärmetönung der Reaktion:

$$[Na_2CO_3] + [SiO_2] = [Na_2SiO_3] + (CO_2)$$

errechnet sich unter Benutzung der Werte 271,88 und 94,3 Cal für die Bildungswärmen von Na_2CO_3 und (CO_2) zu $-$ 37,18 Cal.

Ein vollkommen anderer Wert errechnet sich auf Grund der von O. Mulert[3]) angegebenen Bildungswärme des Metasilikates aus den Oxyden. O. Mulert gibt folgende thermochemische Gleichung.

$$[Na_2O] + [SiO_2]_{amorph} = [Na_2SiO_3] + 97{,}85\ \text{Cal.}$$

Durch Kombination mit

$$[SiO_2]_{amorph} = [SiO_2]_{\alpha\ Quarz} + 3{,}55^4)\ \text{Cal}$$

folgt:

$$[Na_2O] + [SiO_2]_{\alpha\ Quarz} = [Na_2SiO_3] + 94{,}3\ \text{Cal}$$

nach de Forcrand[5])

$$[Na_2CO_3] = [Na_2O] + (CO_2) - 76{,}88\ \text{Cal}$$

$$[Na_2CO_3] + [SiO_2]_{\alpha\ Quarz} = [Na_2SiO_3] + (CO_2) + 17{,}42\ \text{Cal},$$

d. h. es ergibt sich das höchst unwahrscheinliche Resultat, daß die Wärmetönung der Reaktion in diesem Sinne positiv ist.

Von den untersuchten Reaktionen

1. $[Na_2CO_3] + [SiO_2] = [Na_2SiO_3] + (CO_2)$
2. $Na_2Si_2O_5 + Na_2CO_3 = 2\,Na_2SiO_3 + (CO_2)$

---

[1]) C. Matignon, Bull. Soc. chim. (8) **33** (1923), 29; vgl. auch Gmelin's Handbuch (Natrium).

[2]) W. Roth u. G. Becker, l. c.

[3]) O. Mulert, Z. anorg. Chem. **75** (1912), 236.

[4]) W. A. Roth u. P. Chall, Elektrochem. Soc. **34** (1924), 185.

[5]) M. de Forcrand, l. c.

3. $Na_2Si_2O_5 + 2Na_2CO_3 = 3Na_2SiO_3 + 2(CO_2)$

4. $Na_2SiO_3 + Na_2CO_3 = Na_4SiO_4 + (CO_2)$

verlauft 1 sicher in fester Phase, 2, 3 und 4 teilweise unter Mitwirkung flüssiger (eutektischer) Phasen. Trägt man $\log p$ gegen $1/T$ auf (vgl. Fig. 22), so liegen für 1 und 4 die Werte noch ungefähr auf Geraden, für 2 und 3 jedoch nicht. Aus dem Temperaturkoeffizienten dieser Geraden berechnen sich für 1 und 4 die Wärmetönungen zu 22,3 und 48,2 Cal.

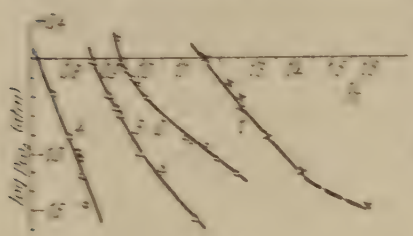


Fig. 22

Wendet man die Näherungsgleichung von Nernst

$$Q = (-\log p + 1{,}75 \cdot \log T + 3{,}2) \cdot 4{,}571 \cdot T$$

zur Berechnung der Wärmetönung aus den gefundenen Kohlensäuredrucken an, so erhält man für die Reaktion 1 aus 9 Drucken Werte zwischen 30500 und 33450 cal. Mittelwert: **32.3 kcal.** mittlere Abweichung $\pm 0{,}7$ kcal; für die Reaktion 3 aus 8 Drucken Werte zwischen 40050 und 45730 cal. Mittelwert: **45,1 kcal pro Mol CO_2.** mittlere Abweichung $\pm 0{,}5$ kcal und für die Reaktion 4 aus 5 Drucken Werte zwischen 53510 und 55220 cal. Mittelwert: **54.5. kcal.** mittlere Abweichung $\pm$ **0,6 kcal.**

Die sich aus 11 Drucken der Reaktion 2 errechnenden Wärmetönungen nehmen linear mit der Temperatur zu, von 34970 cal ($T = 805°$) bis 43120 cal ($T = 1083°$). Dieser Temperaturgang ist vielleicht durch das Auftreten ungesättigter Schmelzen bedingt. Ein Mittelwert läßt sich schlecht angeben. Aus den oberhalb $T = 1003°$ gemessenen Drucken berechnet sich ein solcher zu 41,4 kcal.

Der für die Reaktion 1 zu 32.3 Cal berechnete Wert für die Wärmetönung steht in einiger Übereinstimmung mit dem aus der Mathesius'schen Zahl errechneten Wert von 37,0 Cal. Die Bildungswärmen der Natriumsilikate lassen sich nun auf Grund der so ermittelten Wärmetönungen aus folgenden thermochemischen Gleichungen berechnen:

1. $[Na_2CO_3] - [SiO_2]_{\alpha\ \text{Quarz}} = [Na_2SiO_3] + (CO_2)$		$-32{,}30$ Cal
$[Na_2CO_3] = [Na_2O] + (CO_2)$		$-76{,}88$ „
$[Na_2O] + [SiO_2]_{\alpha\ \text{Quarz}} = [Na_2SiO_3]$		**$+44{,}58$ Cal**

2. $Na_2CO_3 + Na_2Si_2O_5$	$= 2\,Na_2SiO_3 + (CO_2)$	− 41,44 Cal
Na_2CO_3	$= [Na_2O] + (CO_2)$	− 67,78 „[1])
$Na_2Si_2O_5$	$= 2\,Na_2SiO_3 - [Na_2O]$	+ 26,34 Cal
$[Na_2SiO_3]$	$= [Na_2O] + [SiO_2]_{\alpha\ Quarz}$	− 44,58 „
Na_2SiO_3	$= [Na_2SiO_3]$	+ 3,55 „[2])
$Na_2SiO_3 + [SiO_2]_{\alpha\ Quarz}$	$= Na_2Si_2O_5$	+ 14,69 Cal
$[Na_2SiO_3]$	$= Na_2SiO_3$	− 3,55 „
$Na_2SiO_3 + [SiO_2]_{\alpha\ Quarz}$	$= Na_2Si_2O_5$	**+ 11,14 Cal**
3. $Na_2Si_3O_7 + 2\,Na_2CO_3$	$= 3\,Na_2SiO_3 + 2\,(CO_2)$	− 90,20 Cal
$2\,Na_2CO_3$	$= 2[Na_2O] + 2\,(CO_2)$	−135,56 Cal
$Na_2Si_3O_7$	$= 3\,Na_2SiO_3 - 2[Na_2O]$	+ 45,36 Cal
$2\,Na_2SiO_3$	$= 2[Na_2O] + 2[SiO_2]$	− 82,06 Cal
$Na_2SiO_3 + 2[SiO_2]_{\alpha\ Quarz}$	$= Na_2Si_3O_7$	+ 36,70 Cal
Na_2SiO_3	$= [Na_2SiO_3]$	+ 3,55 „
$[Na_2SiO_3] + 2[SiO_2]_{\alpha\ Quarz}$	$= Na_2Si_3O_7$	**+ 33,15 Cal**
4. $Na_2SiO_3 + Na_2CO_3$	$= Na_4SiO_4 + (CO_2)$	− 54,57 Cal
Na_2CO_3	$= [Na_2O] + (CO_2)$	− 67,78 „
Na_2SiO_3	$= Na_4SiO_4 - [Na_2O]$	+ 13,21 Cal
Na_2SiO_3	$= [Na_2O] + [SiO_2]_{\alpha\ Quarz}$	− 41,03 Cal
$2[Na_2O] + [SiO_2]_{\alpha\ Quarz}$	$= Na_4SiO_4$	**+ 54,24 Cal**

Für die Bildungswärmen aus den Elementen ergeben sich somit die folgenden Werte:

$$2[Na] + [Si] + 3/2\,(O_2) = [Na_2SiO_3] + 351{,}1\ Cal$$
$$4[Na] + [Si] + 2\,(O_2) = Na_4SiO_4 + 463{,}4\ „$$
$$2[Na] + 2[Si] + 5/2\,(O_2) = Na_2Si_2O_5 + 571{,}6\ „$$
$$2[Na] + 3[Si] + 7/2\,(O_2) = Na_2Si_3O_7 + 802{,}4\ „$$

Es braucht wohl nicht besonders darauf hingewiesen werden, daß diese so ermittelten Bildungswärmen, besonders für das Disilikat, nur Näherungswerte sind.

Allgemeines über die Metasilikatbildung im festen Zustand

Nach Tammann[3]) können feste Stoffe erst dann reagieren, wenn die Atome oder Moleküle so starke Schwingungen um ihre Gitterplätze ausführen, daß benachbarte Atome oder Moleküle ihre Plätze

[1]) Schmelzwärme des Na_2CO_3 = 9,1 Cal/Mol.

[2]) Nach W. Gürtler, Z. anorg. Chem. **40** (1904), 279.

[3]) G. Tammann, Z. angew. Chemie **39** (1925), 869.

vertauschen können, also innere Diffusion einsetzt. Die Reaktionen können also nach W. Jander[1]) auf die allgemeinen Diffusionsgesetze zurückgeführt werden, d. h. die Umsetzungsgeschwindigkeit ist durch die Diffusion der einzelnen Komponenten durch das Reaktionsprodukt bedingt. Daher nimmt Jander an, daß die Komponente, die im Überschuß im Reaktionsprodukt angetroffen wird, für den Fortgang der Reaktion maßgebend ist. Bei der Umsetzung der Erdalkalicarbonate mit Kieselsäure soll Kieselsäure der diffundierende Teil sein, da die Reaktion der Kieselsäure mit Calciumcarbonat sowie mit Bariumcarbonat bei derselben Temperatur, ungefähr 750—770°, beginnt. Auch bei den Alkalicarbonaten setzt nach unseren Versuchen die Einwirkung der Kieselsäure bei etwa gleicher Temperatur (etwa 300°) ein, also bei einer erheblich niedereren als bei der Einwirkung auf die Erdalkalicarbonate. Nimmt man nun an, daß nicht die Kieselsäure, sondern daß die Alkalioxydmoleküle diffundieren, so findet man, da Natriumcarbonat bei 850°, Kaliumcarbonat bei 900° und Lithiumcarbonat bei 750° schmelzen, den Reaktionsbeginn bei einer absoluten Temperatur von etwa 0,47, 0,49 und 0,51 T_s (T_s = absoluter Schmelzpunkt).

Nun wird aber auch der Kieselsäure eine merkliche Diffusion vor allem in dem Natrium- und Kaliumsystem zugeschrieben werden müssen, da sonst die Bildung der Polysilikate nicht verständlich ist. Es geht also nicht an, die Reaktionstemperatur der Kieselsäure mit Erdalkalicarbonaten als Temperatur des merklichen Platzwechselbeginns der Kieselsäure anzunehmen. Eine innere Diffusion der Kieselsäure muß schon bei etwa 400° vorliegen. Im System mit Lithiumoxyd und Kaliumoxyd wird die Diffusion des Alkalioxydes vorherrschen, während im System mit Natriumoxyd die Diffusion der Kieselsäure stärker hervortritt. Das ist durch die verschieden starken Gitterkräfte zwischen diesen Oxyden bedingt, d. h. der innere Platzwechsel vom Lithiumoxyd in reinem Lithiumoxyd wird bei anderen Temperaturen beginnen als z. B. der Platzwechsel des Lithiumoxydes im Lithiummetasilikat usw.

Zusammenfassung

Es wurde zunächst bezüglich der sich widersprechenden Angaben der Eigendissoziation der Alkalicarbonate die Dissoziation des Lithiumcarbonats bestimmt. Dabei ergab sich, daß hier ein divariantes System vorliegt. Der Druck ist abhängig von der Menge des im geschmolzenen Carbonat gelösten Oxydes.

[1]) W. Jander, Z. angew. Chemie 41 (1927), 75.

Bei der Einwirkung von Quarz auf die Alkalicarbonate zeigte es sich, daß die Einstellung der Enddrucke unabhängig vom Mischungsverhältnis des Carbonates zur Kieselsäure ist, dagegen die Reaktionsgeschwindigkeit bei den verschiedenen Mischungen verschieden ist. Es bildet sich bei allen 3 Carbonaten bei dieser Einwirkung das Metasilikat. Parallel dazu verläuft die Reaktion des Metasilikates mit Kieselsäure unter Disilikatbildung. Die Fähigkeit des durch das Metasilikat diffundierenden Quarzes, sich unter Disilikatbildung im Kristallgefüge einzubauen, nimmt vom Lithium- über das Kalium- zum Natriummetasilikat erheblich zu und geht bei letzterem wahrscheinlich sogar noch weiter zur Trisilikatbildung.

Die Reaktionen der Metasilikate mit den entsprechenden Carbonaten ergeben schnell sich einstellende Gleichgewichtsdrucke, die zur Bildung von Orthosilikat führen. Das bisher nicht bekannte Kaliumorthosilikat muß dementsprechend bei 1050—1100° erhalten werden können.

Die Einwirkung der Disilikate auf die entsprechenden Carbonate führt beim Natrium und Kalium zur Metasilikatbildung.

Von weiteren, aus Schmelzdiagrammen bekannten Silikaten wurde beim Lithium die Einwirkung des Orthosilikates auf das Carbonat gemessen. Es bildet sich dabei ein lithiumoxydreicheres Silikat (entweder Li_6SiO_5 oder Li_8SiO_6).

Das Natriumtrisilikat reagiert mit Natriumcarbonat zwischen 600—900°. Das Reaktionsprodukt ist wiederum Metasilikat.

Aus den gefundenen Gleichgewichtskurven werden noch die Wärmetönungen der Reaktionen und die Bildungswärmen der zugehörigen Silikate berechnet. Ferner wurden noch auf Grund der aufgestellten *P-t*-Diagramme die bisher bekannten Tatsachen diskutiert.

Meinem hochverehrten Lehrer, dem Direktor des Chemisch-technischen Institutes und derzeitigen Rektor der Technischen Hochschule, Herrn Professor Dr. phil. B. Neumann, gestatte ich mir, meinen ergebensten Dank für seine freundliche Unterstützung und Beratung auszusprechen. Ferner sei es mir gestattet, Herrn Privatdozenten Dr. phil. C. Kröger an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie den mir jederzeit gern gewährten Rat während der Durchführung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf

Ich, Ernst Fingas, wurde am 27. Juli 1903 als Sohn des Verwaltungsdirektors Paul Fingas zu Ratibor O.-S. geboren. In Ratibor besuchte ich 4 Jahre die Volksschule, und von 1914 bis 1916 das Realgymnasium. Danach ging ich von 1916 bis 1924 auf das Realgymnasium zu Lüben in Schlesien, das ich mit dem Reifezeugnis verließ. Im Sommer-Semester 1924 wurde ich an der Technischen Hochschule zu Breslau immatrikuliert und wandte mich dem Studium der Chemie zu. Im März 1931 bestand ich die Diplom-Hauptprüfung. Seit dem 1. November 1931 bin ich als Hilfsassistent im Institut für chemische Technologie mit der Abfassung vorliegender Arbeit beschäftigt.